ZEITSCHRIFT

FÜR

PHYSIKALISCHE CHEMIE

STÖCHIOMETRIE UND VERWANDTSCHAFTSLEHRE

UNTER MITWIRKUNG

VON

ARRHENIUS-[illegible], [illegible], BERTHELOT-Paris, BREDIG-Karlsruhe, BRÜHL-[illegible], [illegible], GOLDSCHMIDT-Kristiania, GULDBERG-Kristiania, GUYE-[illegible], [illegible], [illegible], HORSTMANN-Heidelberg, LANDOLT-Berlin, LE BLANC-[illegible], LE CHATELIER-Paris, LEHMANN-Karlsruhe, MENDELEJEFF-St. Petersburg, [illegible], L. MEYER-Tübingen, V. MEYER-Heidelberg, NERNST-[illegible], [illegible], NOYES-Pasadena, PETTERSSON-Stockholm, PFAUNDLER-[illegible], [illegible], RACHLT-[illegible], RICHARDS-Cambridge, SCHIFF-Modena, SPRING-[illegible], STOHMANN-[illegible], THOMSEN-Kopenhagen, THORPE-London, WAAGE-[illegible], WALDEN-Rostock, WEGSCHEIDER-Wien

SOWIE ANDEREN FACHGENOSSEN

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND **J. H. VAN'T HOFF**

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN UND **C. DRUCKER**

---

119. BAND, 6. HEFT

MIT [illegible] FIGUREN IM TEXT

LEIPZIG

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

[illegible]

[illegible] am 19. April [illegible]

[illegible]

Seite
M. Busch und K. H. Bauer[illegible] 385
M. A. Pinsker, Das Einfluss der[illegible]stoffs
III. Mitteilung.
Druckk. (Mit 8 Figuren.)
M. Centnerszwer und J. P[illegible] 400
Anna Leo Sperenberg, Über [illegible] 400
rungen. (Mit 6 Figuren.)
Heinrich Goldschmidt und [illegible] 419
Basen mit [illegible]
zitätskonstanten der [illegible]
K. F. Bonhoeffer und S. Lo[illegible] 439
optisch [illegible]
474
Schlussschau.
R. Zsigmondy, Kolloidchemie [illegible] Bd. 1. Das [illegible] Gold von R. Zsigmondy und P. A. Thiessen 477
R. Zsigmondy, Kolloidchemie [illegible] Bd. 2. Das [illegible] Gold in Biologie und Medizin von Rudolf Rodl. 477
Walther Ebell, Chemiker-Kalender [illegible] 477
Hans Pettenkofer und Gerhard Kirsch, Atomgewichtstabelle. Verlag der Atomate 478
Wilhelm Ostwald, Lehrbuch [illegible] 479
A. Leduc, Portschritte der Chemie [illegible] 481
[illegible] Bände, herausgegeben von E. H. Liesegang. Band V 483
Alfred Schmid, Die Chemische Industrie. 484

Bemerkung.

Von Abhandlungen, die 1½ Druckbogen (24 Seiten) [illegible] erhalten die Herren Mitarbeiter 100, von umfangreicheren Arbeiten 50 Mark [illegible] vergütet, eine größere Anzahl auf Wunsch und gegen Berechnung der Herstellungskosten. Werden mehr als 100 bzw. 50 Abzüge gewünscht, so ist das bereits [illegible] Manuskript zu bemerken. Es wird gebeten, eine [illegible] Preisangabe beizufügen.

Die Manuskripte werden auf [illegible] erbeten, Zeichnungen für etwaige, [illegible] Reproduktion arbeiten, Photographien [illegible] besondern Blättern. Komplizierte Zeichnungen sowie Kurven sind nur [illegible] oder photographischen Vervielfältigung übermittelt. Tabellen sind besonders [illegible] können nur in ganz besonderen Ausnahmefällen [illegible] werden. Für [illegible] vorherige Anfrage bei der Redaktion erforderlich.

Zur Beschleunigung der allgemeinen Bearbeitung [illegible] Abhandlungen erscheint es wünschenswert, wenn am Ende jeder [illegible] wichtigste Ergebnisse durch den Verfasser zusammengefasst werden. [illegible] ist die Angabe der Anschriftadresse der Autor-Verfassers, sowie [illegible] erwünscht.

Die Herren Mitarbeiter werden [illegible] gebeten, [illegible] fertig, möglichst in Reinschrift, einzusenden und in den Korrekturen [illegible] möglichkeit größere Änderungen zu vermeiden. Die Kosten für Korrekturen [illegible] infolge schlecht leserlicher Manuskripte [illegible] entstehen, oder die [illegible] Seitenumbrechung [illegible] nachträglich [illegible] Die Verlagsbuchhandlung [illegible] Korrekturbogen [illegible] Bogen.

Bei besonders [illegible] der Hefte [illegible] Arbeiten [illegible] in der Reihenfolge [illegible] berücksichtigt; Abhandlungen [illegible] Beginn des Heftes [illegible] Abhandlungen [illegible] Satzes [illegible] Bilder, deren Herstellung [illegible] Strukturen sind [illegible] Mark [illegible] zu ersetzen.

Manuskripte erbeten an Herrn Prof. Dr. Bodenstein, [illegible] Tannsee, Steinstraße, 20.

Über die Gasreaktionen des aktiven Wasserstoffs.

Von

E. Boehm und **K. F. Bonhoeffer.**

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für physik. Chemie u. Elektrochemie, Berlin-Dahlem.)

(Eingegangen am 7. 1. 26.)

Zur Kennzeichnung des chemischen Verhaltens von aktivem Wasserstoff, wie er nach Wood[1]) in atomarer Form in der Glimmentladung gebildet wird, sind in vorangehenden Arbeiten[2]) Reaktionen mit festen oder flüssigen Stoffen untersucht worden. Dabei kam ein Wasserstoffstrom, nachdem er eine Entladung unter den geeigneten Bedingungen passiert hatte, mit den entsprechenden Stoffen in Berührung und der eventuell eintretende Umsatz wurde beobachtet. Die Reaktionen des Wasserstoffs mit Gasen boten zunächst insofern eine Schwierigkeit, als man die Möglichkeit ausschliessen musste, dass das Gas, welches dem Wasserstoff hinter der Entladung zugesetzt wird, durch Diffusion gegen den Strom in die Entladungsbahn gerät und dort etwa zur Reaktion gebracht wird. Im Laufe der Arbeit wurde es durch grosse Strömungsgeschwindigkeiten und Reinheit der Gefässe möglich, den aktiven Wasserstoff über grosse Strecken hin aus der Entladung fortzuleiten und so kam man in das Gebiet, wo der eben besprochene Einwand keine Geltung mehr hat. Die Ergebnisse der daraufhin unternommenen Untersuchung werden hier mitgeteilt.

Eine Vorstellung davon, wie weit bei bestimmter Strömungsgeschwindigkeit eines Gases eine Rückdiffusion gegen den Strom über eine gegebene Strecke hin in merklichem Masse eintritt, ist rechnerisch ohne weiteres zu gewinnen. Bedeutet ϱ_0 die Konzentration des Zusatzgases an der Zuflussstelle, ϱ diejenige an einem beliebigen Ort im Abstand x stromaufwärts von dieser Stelle ab gerechnet, v die lineare Strömungsgeschwindigkeit, D den Diffusionskoeffizienten des Gemisches,

[1]) Phil. Mag. (6) **42**, 729 (1921); **44**, 538 (1922); Proc. Roy. Soc. (A) **97**, 455 (1921); **102**, 1 (1923).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **113**, 199 (1924); **116**, 391 (1925); Zeitschr. f. Elektrochemie **31**, 521 (1925).

so gilt [1])

$$\varrho = \varrho_0 e^{-\frac{vx}{D}}.$$

Wir setzen

$$v = 300 \text{ cm/sec}, \quad D = 0{\cdot}8 \frac{760}{p(mm)} = 1520,$$

um damit Bedingungen zu charakterisieren, die etwa den unsrigen entsprechen. Man erhält dann für $x = 10$ cm, 20 cm, 50 cm, $\varrho = 0{\cdot}14$, bzw. 0·02, bzw. $6{\cdot}5 \cdot 10^{-5}\ \varrho_0$. Bei den Versuchen war die Zuflussstelle nie weniger als 50 cm von der Entladung entfernt, d. h. die Diffusion konnte keinen störenden Einfluss haben [2]).

Das Entladungsrohr war das in den früheren Versuchen beschriebene. Zur Erzielung definierter Konzentrationen von Sauerstoff, dessen Anwesenheit für die Erzeugung des aktiven Wasserstoffs förderlich ist, passierte der im Kippschen Apparat entwickelte Wasserstoff eine Waschflasche mit Hydrosulfit; der Wasserdampf konnte mit flüssiger Luft ausgefroren und durch eine feine Kapillare Sauerstoff oder Luft in gewünschter Menge vor dem Eintritt in die Entladungsbahn zugelassen werden.

Der Wasserstoffstrom wurde durch einen Metallhahn so reguliert, dass am MacLeod ein Druck von 0·3 bis 0·35 mm mit einer Konstanz von etwa 1% abzulesen war. Der zusätzliche Druck der hinter der Entladung zugemischten, zur Reaktion bestimmten Gase war, wenn nicht anders bemerkt, etwa 0·1 mm. Das Gasgemisch strömte eine Strecke von 50 cm bis zu einem Ausfriergefäss, das durch einen Schliff abnehmbar war. Dort wurden mit flüssiger Luft die kondensierbaren Reaktionsprodukte ausgefroren und dann titrimetrisch bestimmt. Die Dauer der einzelnen Versuche betrug 10 Min. In dieser Zeit strömten etwa 600 cm^3 Wasserstoff (gemessen bei Atmosphärendruck) durch die Apparatur, wenn ein Druck von 0·3 mm stationär darin aufrecht erhalten wurde. Zum Schutz der Pumpe gegen aggressive Gase war vor ihr noch ein weiteres Ausfriergefäss eingeschaltet, das so lange in Wirksamkeit trat, bis der eigentliche Versuch beginnen konnte. Vor jedem Versuch wurde mit einer Hilfselektrode durch das ganze System eine Reinigungsentladung geschickt. Zum Evakuieren diente eine Metalldiffusionspumpe von Gaede mit einer Ölpumpe als Vorpumpe. Die Stromstärke der Entladung betrug $0{\cdot}2 \pm 0{\cdot}01$ Amp.

[1]) G. Hertz, Zeitschr. f. Physik **19**, 35 (1923).

[2]) Spektroskopisch war daher nie etwas von dem Zusatzgas in der Entladung nachweisbar. Die Aluminiumelektroden blieben trotz Arbeitens mit Halogenen usw. während der Dauer der Versuche vollkommen unangegriffen.

Ergebnisse.

Sauerstoff.

Gewisse Analogien des Verhaltens von aktivem Wasserstoff mit dem naszierenden Wasserstoff, der an Metallkathoden bei der Elektrolyse wässeriger Lösungen entsteht, legten es nahe, auch in bezug auf andere chemische Eigenschaften die beiden Stoffe zu vergleichen. So weiss man, dass Sauerstoff, wenn er an einer Kathode vorbeistreicht, an der Wasserstoff entwickelt wird, sich mit diesem zu Wasserstoffsuperoxyd vereinigt[1]). In Analogie hierzu wurde vermutet, dass diese Reaktion auch mit aktivem Wasserstoff eintritt. In den Strom des aktiven Wasserstoffs wurde 50 cm hinter der Entladung Bombensauerstoff durch einen regulierbaren Metallhahn zugelassen. Die eventuell gebildeten Reaktionsprodukte (Wasser- und Wasserstoffsuperoxyd) konnten mit flüssiger Luft ausgefroren werden. Die qualitative Probe mit Titanschwefelsäure zeigte, dass grössere Mengen von Superoxyd gebildet werden. Die quantitativen Bestimmungen wurden durch Titration mit $^1/_{10}$ norm. Permanganatlösung ausgeführt. Von etwa 100 cm^3 zugesetztem Sauerstoff wurden in 10 Min. bei vollkommen reinem Rohr und guten Entladungsbedingungen 45 cm^3 zu Superoxyd umgesetzt. Bei der Bestimmung ist folgendes zu beachten: Der aktive Wasserstoff enthält stets etwas Sauerstoff, der in geringer Menge absichtlich, bevor der Wasserstoff in die Entladungsbahn tritt, als Sauerstoff oder in Form von Wasserdampf zugesetzt wird. Die Folge davon ist, dass der aktive Wasserstoff stets geringe Mengen von Sauerstoff-Wasserstoffverbindungen enthält, die bei der Kondensation mit flüssiger Luft teilweise als Superoxyd ausfrieren. Darunter mögen auch freie Hydroxylgruppen sein, die sich spektral nachweisen lassen[2]). Franz Fischer und seine Mitarbeiter zeigten[3]), dass aus Wasserstoff mit geringem Sauerstoffgehalt beim Strömen durch eine stille elektrische Entladung hohe Ausbeuten von Superoxyd erhalten werden. Dasselbe findet nun hier in der Glimmentladung bei niederem Druck statt. Es störte aber, wie die folgenden Zahlen zeigen, die Bestimmungen nicht. Die Bildung auf diesem Wege im Leerversuch entsprach etwa in drei aufeinander folgenden Titrationen 3·4, 3·7, 4·09 cm^3 $^1/_{10}$ norm. Permanganatlösung (2 cm^3 Sauerstoff ungefähr), während die eigentlichen Versuche etwa die 10fache Menge 40 bis 45 cm^3 verbrauchten.

[1]) M. Traube, Sitzungsber. d. Preuss. Akad. d. Wiss. **1887**, S. 1041; ges. Abh., S. 499.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **116**, 391 (1925).

[3]) Ber. d. D. Chem. Ges. **44**, 2956.

Das zweite Reaktionsprodukt, Wasser, war schwierig direkt zu bestimmen. Da es aber wünschenswert erschien, einen Anhalt über das Verhältnis, in dem Wasserstoffsuperoxyd und Wasser gebildet werden, zu gewinnen, wurde folgender Weg eingeschlagen. Es wurde das aus der Vorpumpe in die Atmosphäre heraustretende Gasgemisch von H_2 und O_2 vor und während des Durchgangs der Entladung aufgefangen und analysiert. Durch Kontrollversuche wurde festgestellt, dass das im Vakuum eingeführte Gas weder mit Luft verdünnt, noch grob verunreinigt aus der Vorpumpe in die Atmosphäre austritt. Auf diese Weise wurde der bei der Reaktion verbrauchte Sauerstoff ermittelt. Die gleichzeitige Titration ergab die Ausbeute an H_2O_2.

Beim Leerversuch (ohne Entladung)

wurden in der Gasbürette aufgefangen:	87·4 cm³	Gesamtgas
Hiervon als Sauerstoff bestimmt	13·2 „	O_2
Bleiben als Wasserstoff	65·2 „	H_2.

Auf 600 cm³ H_2, die während der Versuchsdauer durchströmten, kamen also 121·1 cm³ O_2.

Beim Hauptversuch wurden in der

Gasbürette aufgefangen:	77·0 cm³	Gesamtgas
Hiervon als Sauerstoff bestimmt	9·8 „	O_2
Bleiben als Wasserstoff	67·2 „	H_2.

Also wurden auf 600 cm³ H_2 nur 81 cm³ Sauerstoff gefunden. Folglich wurden **39·5 cm³** Sauerstoff durch die Reaktion mit aktivem Wasserstoff verbraucht. Zur Titration wurden 27 cm³ $^1/_{10}$ norm. $KMnO_4$-Lösung verbraucht. Das sind 1·3 Millimol H_2O_2, für die 30·3 cm³ Sauerstoff nötig waren. Es bleiben also 9·5 cm³ O_2 auf die Bildung von H_2O übrig. Daraus werden 0·75 Millimol H_2O. Nach diesen Werten enthielt die entstandene Lösung 76 Gewichtsprozente H_2O_2.

Bei anderen Versuchsbedingungen wurden im Leerversuch in der Gasbürette aufgefangen:

In 92 Sek.	91·6 cm³	Gesamtgas, darin	9·1 cm³ O_2
Das sind in 10 Min.	597 „	„	59·3 „ „

Im Hauptversuch wurde erhalten:

In 103 Sek.	84 cm³	Gesamtgas, darin	4·0 cm³ O_2
Das sind in 10 Min.	597 „	„	23·3 „ „

Zur Titration wurden 18·85 cm³ $^1/_{10}$ norm. $KMnO_4$-Lösung verbraucht. Aus diesen Werten erhält man einen Verbrauch von:

	36·0 cm³ O_2
Hiervon auf H_2O_2	21·1 „ „
Verbleiben	14·9 „ „

aus welchen H_2O gebildet wird. Es entstand also 57%iges Superoxyd.

Diese Werte kann man aber kaum dazu benutzen, die Konzentration des aktiven Wasserstoffs zu berechnen. Dazu ist eine Kenntnis des Bildungsmechanismus der beiden Stoffe nötig. Macht man die (nicht sehr wahrscheinlichen) Annahmen, dass aller Wasserstoff, der in dem gebildeten H_2O und H_2O_2 gefunden wird, in aktiver Form vorhanden war und dass beim Umsatz keine Kettenreaktionen auftreten[1]), so kommt man zu einer Konzentration des aktiven Wasserstoffs an der Zutrittsstelle des Sauerstoffs von etwa 8%.

Es ist vielleicht noch besonders zu betonen, dass die Ausbeute an H_2O_2 nur bei peinlicher Sauberkeit der Gefässwände reproduzierbar ist. Sowie kleine, häufig vorher durch die freiwillige Erwärmung im reinen aktiven Wasserstoff erkennbare Mengen von Verunreinigungen vorhanden sind, sinkt sie schnell auf Null. Dies liegt nicht an schwankenden Konzentrationen des aktiven Wasserstoffs, die sich im Gegenteil bei anderen Reaktionen recht gut reproduzierbar erwiesen, sondern an der Zersetzlichkeit der Superoxydmoleküle, die bei den niederen Drucken sehr häufig mit den Glaswänden in Kontakt kommen[2]).

Wasserdampf.

Dass Wasserstoffsuperoxyd ein Vorprodukt bei der Kinetik der Wasserbildung aus H_2 und O_2 ist, hat man häufig angenommen[3]). Es erschien ganz plausibel, dass die beiden Moleküle H_2 und O_2 zunächst einfach glatt zusammentreten und so die Reaktion einleiten. Sieht man im aktiven Wasserstoff aber freie Atome, so ist diese Erklärung hier nicht anwendbar, abgesehen davon, dass eine glatte Additionsreaktion überhaupt mit Schwierigkeiten verknüpft ist. Auf alle Fälle ist aber wohl wegen der hohen Dissoziationswärme des Sauerstoffmoleküls das Wasserstoffsuperoxyd in weniger Elementarprozessen zu erreichen als das Wasser. Dass in diesem Falle nicht durch irgendwelche Reaktion das gebildete Wasser in Superoxyd verwandelt wird, wurde durch einen besonderen Versuch gezeigt. Wasserdampf von etwa 0·1 mm Druck wurde statt Sauerstoff dem aktiven Wasserstoff zugemischt. Es trat keine H_2O_2-Bildung ein. Auch zeigte

[1]) Siehe dazu: H. S. Taylor und A. L. Marshall, Journ. Phys. Chem. **29**, 1140 (1925).

[2]) Versuche, die Herr Loeb mit dem einen von uns ausgeführt hat, haben ergeben, dass auch die nach Cario und Franck mit angeregtem Quecksilber erzeugten Wasserstoffatome bei der Reaktion mit Sauerstoff ebenso Wasserstoffsuperoxyd bilden.

[3]) Siehe z. B. M. Traube, Gesammelte Abhandlungen.

sich an der Zuflussstelle keine merkliche Temperaturänderung, wie das weiter unten bei anderen Zumischungen beschrieben ist. Die Reaktion $H + H_2O = H_2 + OH$ findet nicht statt.

Stickstoff.

Kathodischer Wasserstoff reagiert mit N_2 nicht[1]). Langmuir fand, dass Stickstoff gegenüber (an heissem Wolfram) dissoziiertem Wasserstoff indifferent ist. Die Versuche mit unserem Wasserstoff führten zum gleichen Ergebnis. Bombenstickstoff wurde in der bei Sauerstoff beschriebenen Anordnung verwandt.

Leerversuche, in denen die Entladung ohne Stickstoffzusatz angestellt wurde, zeigten stets mit Nesslers Reagens spurenweise NH_3-Bildung an. Der dazu notwendige Stiffstoff stammte wahrscheinlich aus den Elektroden, die wegen ihrer grossen Oberfläche schlecht völlig zu entgasen sind. Kolorimetrischer Vergleich mit bekannten NH_3-Lösungen zeigte, dass auf 600 cm³ Wasserstoff danach etwa 0·28 cm³ N_2 enthalten sein mussten. Wurde Stickstoff 50 cm hinter der Entladung dem Wasserstoff (etwa im Verhältnis 1 : 3) beigemischt, so änderte sich nichts an der Ausbeute.

Es scheint demnach, dass zur Ammoniakbildung nicht der Wasserstoff, sondern der Stickstoff irgendwie beeinflusst werden muss; dafür sprechen ausserdem die Eigenart der katalytischen Bildungsweise, die Ergebnisse von Buch Andersen[2]) in seiner Arbeit über die NH_3-Bildung und von Taylor und Marshall[3]). Die Beobachtungen von Wendt und Landauer[4]) sind damit nicht leicht in Einklang zu bringen.

Ammoniak.

In den Strom des aktiven Wasserstoffs wurde gasförmiges NH_3 eingeführt. Das Volumverhältnis war etwa 1 NH_3 zu 3 H_2. Der aktive Wasserstoff wurde nicht merkbar in seiner Wirkungsweise (Erwärmen von Kontaktsubstanzen) beeinflusst und ist offenbar NH_3 gegenüber nicht reaktionsfähig. Eine lokale Temperaturänderung an der Stelle der Zumischung trat nicht ein. Die Wasserstoffatome sind im Ammoniak so fest an das Stickstoffatom gebunden, dass hier ebensowenig Reaktionen möglich sind, wie beim Wasserdampf.

---

[1]) Tiede und Schleede, Zeitschr. f. Elektrochemie **27**, 112 (1921).
[2]) Buch Andersen **10**, 54 (1922).
[3]) a. a. O.
[4]) Wendt und Landauer, Journ. Amer. Chem. Soc. **42**, 937 (1920).

Kohlenoxyd.

Bei Kohlenoxydzusatz schien es uns vor allem wesentlich, festzustellen, ob und in welchen Mengen Formaldehyd gebildet wird. Die Zuführung des Kohlenoxyds war dieselbe wie bei Stickstoff und Sauerstoff. Im ausgefrorenen Produkt wurde mit fuchsinschwefliger Säure Formaldehyd nachgewiesen. Quantitativ wurde es mit Jod nach der Romijnschen[1]) Methode titriert. Die Probe wurde mit 10 cm^3 Wasser aufgenommen, mit ebensoviel $^1/_{10}$ norm. Jodlösung und $NaOH$-Lösung versetzt. Nach 20 Min. angesäuert und das übriggebliebene Jod zerstört.

Nach 10 Min. Versuchsdauer wurden 0·00125 g CH_2O gebildet; von dem zugesetzten Gas (etwa 100 cm^3) war nur ein verschwindender Bruchteil in Aldehyd umgewandelt. Wenn auch ein Teil des Formaldehyds durch die Spuren stets anwesenden Superoxyds zerstört werden mag, so ist der Unterschied zu dem Umsatz des aktiven Wasserstoffs z. B. mit Sauerstoff doch sehr deutlich. Dass eine gewisse Menge umgesetzt wird, ist aber jedenfalls sichergestellt; denn Leerversuche verliefen vollständig negativ.

Kohlendioxyd.

Kohlendioxyd wurde nach derselben Methode wie Kohlenoxyd untersucht. Das Ergebnis unterschied sich nicht wesentlich von dem des Kohlenoxyds. In 10 Min. werden hier etwa 0·00205 g CH_2O gebildet, wobei auf den Unterschied kein Gewicht zu legen ist. Es ist einigermassen auffallend, dass hier Kohlenoxyd und Kohlendioxyd in ihrem Verhalten ähnlich erscheinen, während sie sich nach Versuchen von Taylor und Marshall[2]), die inzwischen veröffentlicht wurden, den Wasserstoffatomen nach Franck und Cario gegenüber sehr unterscheiden. Um das zu verstehen, müsste in unserem Falle ausser auf die Ausbeute von Formaldhyd auch auf die Bildung von anderen, mit flüssiger Luft nicht kondensierbaren Reduktionsprodukten, insbesondere auf Methan geachtet werden. Taylor und Marshall haben bei ihrer Untersuchung noch keine eingehenden Angaben über die Reaktionsprodukte gemacht, sondern im wesentlichen nur die Druckänderung bei der Reaktion verfolgt.

Methan- und Methylchlorid.

Während Methan, dem aktiven Wasserstoff zugesetzt, sich als indifferent erweist (s. Wasserdampf und Ammoniak), zerstört ihn Methyl-

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chemie **36**, 18 (1897); Male, C. II 1905 273, 1082.
[2]) Loc. cit.

chlorid sofort beim Zusammentreten. Dies äussert sich in starker Erwärmung an dieser Stelle. Sie tritt sofort mit Zusatz des Gases ein und unmittelbar mit dem Abstellen verschwindet sie wieder. (Siehe Halogenwasserstoffe und Schwefelwasserstoff.)

Bromwasserstoff.

Über das Verhalten des aktiven Wasserstoffs gegenüber Bromwasserstoff kann man sich im voraus Vorstellungen machen, wenn man im aktiven Wasserstoff freie Atome sieht. Die Reaktion $H + HBr = H_2 + Br$ ist exotherm und verläuft von selbst. Nernst hat auf die chemische Merkwürdigkeit hingewiesen, die darin liegt, dass freie Wasserstoffatome aus Bromwasserstoff Bromatome frei machen. Wenn es in der vorliegenden Arbeit auch nicht gelungen ist, dies mit Sicherheit direkt nachzuweisen, so ist doch eine auffallende Tatsache, die offenbar damit verknüpft ist, aufgefunden worden.

Der Bromwasserstoff wurde durch Zutropfen von Brom auf feuchten Phosphor in bekannter Weise möglichst rein hergestellt, mit flüssiger Luft kondensiert, und durch wiederholtes Aufsieden insbesondere von gelöstem Sauerstoff befreit. Dann wurde er mit der Apparatur durch eine angeschmolzene Glaskapillare verbunden, und für die Zufuhr der Dampfdruck durch Temperaturbäder reguliert. Es ist wesentlich vor jedem Versuch die Luft aus den Ausfriergefässen durch Auspumpen zu entfernen, da sonst der Sauerstoff durch H_2O_2-Bildung die Ergebnisse fälscht.

Die Wasserstoffatome werden, sobald sie mit Bromwasserstoff in Berührung kommen, sofort weggefangen und vernichtet. Das geht unter starker Wärmeentwicklung vor sich und führt zu lokaler Erhitzung an der Stelle des Zusammenflusses auf eine Strecke von 5—10 cm (also in einigen Hundertstel Sekunden). Dahinter sind praktisch alle Wasserstoffatome verbraucht. Ein Prozess von der Art $H + H + HBr = H_2 + HBr$, also eine Art katalytischer Vereinigung im Dreierstoss, kommt nicht in Frage, da auf so kurze Strecken keine Dreierstösse im üblichen Sinne erfolgen. Wandreaktion ist zum mindesten unwahrscheinlich, da die Reaktion im Augenblick aussetzt, wo die *HBr*-Zufuhr aufhört und bei erneuter Zufuhr sofort beginnt; man sollte bei Wandbeeinflussungen durch Adsorption einige Trägheit diesen Änderungen gegenüber erwarten. Das naheliegendste ist jedenfalls die Reaktion $H + HBr = H_2 + Br$ zur Erklärung zu Hilfe zu nehmen. Eine chemische Erklärung kann man nicht umgehen, da es sich gezeigt hat, dass gerade die Wasserstoffverbindungen, an denen die *H*-Atome nicht sehr fest

gebunden sind, stets diese zerstörende Wirkung haben. Es ist nun die Frage, ob die Bildung der freien Bromatome dabei irgendwie direkt nachweisbar ist. Es wäre möglich, dass die meisten zu Brommolekülen rekombinieren und als solche chemisch zu bestimmen sind. Der Versuch ergab, dass stets etwas freies Brom bei der Reaktion gebildet wird, dass aber im wesentlichen der Bromwasserstoff, der zugesetzt wird, unverändert aus der Reaktion hervorgeht. Jedenfalls ist die gebildete Brommenge geringer[1]) als der vermutlichen Konzentration des aktiven Wasserstoffs entspricht und der Hauptteil der Bromatome muss daher mit dem aktiven Wasserstoff Bromwasserstoff zurückbilden. Zur Erklärung könnte man sich vorstellen, dass die Reaktion $H + Br$ schneller als die $Br + Br$ verläuft.

Chlorwasserstoff.

Dieselbe Zerstörung des aktiven Wasserstoffs, die mit Bromwasserstoff erzielt wird, erreicht man auch durch Chlorwasserstoff; auch hier wird unter Erhitzen auf einer Strecke von wenigen Zentimetern (in einigen Hundertstel Sekunden) das aktive Produkt vollkommen vernichtet. Freies Chlor lässt sich als Reaktionsprodukt nicht nachweisen.

Der Chlorwasserstoff wurde aus Schwefelsäure und Kochsalz hergestellt, verflüssigt und durch Fraktionieren gereinigt; dann wurde er wie der Bromwasserstoff an die Apparatur angeblasen und wie dieser weiter behandelt. Im Sinne der beim Bromwasserstoff angestellten Überlegungen zeigt dieser Versuch, dass die Reaktion $H + HCl = H_2 + Cl$ von selbst schnell erfolgt und daher exotherm (oder höchstens ganz schwach endotherm) ist. Bei der ursprünglichen Aufstellung der Chlorknallgaskettenreaktion durch Nernst musste nach dem vorliegenden experimentellen Material das Gegenteil angenommen werden. Die neueren Messungen der Dissoziationswärme[2]), bei denen sich insbesondere gezeigt hat, dass die Dissoziationswärme des Chlors kleiner ist, als früher angenommen wurde, lassen aber das Vorzeichen der Energiebilanz der Gleichung $H + HCl = H_2 + Cl$ unsicher. Jeden-

[1]) Das Brom wurde jodometrisch bestimmt. Bei Zusatz von 11·5 cm³ Bromwasserstoff wurden 0·98 cm³ Brom gefunden. Die Menge des Broms könnte zu erklären sein durch sekundäre Reaktion des Bromwasserstoffs mit stets vorhandenem Wasserstoffsuperoxyd (S. 388). Vorläufig glauben wir aber, dass diese Reaktion nicht die Hauptrolle spielt, da wir in abwechselnden Versuchen mit Bromwasserstoff und Chlorwasserstoff niemals freies Chlor erhalten konnten.

[2]) K. Wohl, Zeitschr. f. Elektrochemie **30**, 36, **30**, 49 (1924); Wartenberg und Henglein Zeitschr. f. anorg. Chemie **123**, 137 (1922); Trautz und Stäckel, Zeitschr. f. anorg. Chemie **122**, 81 (1922).

falls ist sie klein und das Erhitzen an der Zuflussstelle hängt nicht unmittelbar mit dieser Reaktion, sondern mit den sich sofort anschliessenden Folgereaktionen zusammen, über die man nichts eindeutiges sagen kann, als dass in deren Verlauf die Chloratome verschwinden.

Brom.

Die Reaktionen des aktiven Wasserstoffs mit den Halogenen sind von Taylor und Marshall[1]) vor kurzem untersucht worden, im Hinblick auf die Möglichkeit, hier einen direkten Einblick in die Photochemie der Halogenwasserstoffe zu bekommen. Sie kamen dabei zu dem interessanten Ergebnis, dass durch dieselbe Menge aktiven Wasserstoffs mit Chlor mehr Chlorwasserstoff gebildet wird, als mit Brom Bromwasserstoff.

Die Versuchsbedingungen unter denen wir arbeiten, insbesondere die Drucke, sind zwar nicht ganz dieselben, wir gelangten aber im allgemeinen zu denselben Ergebnissen. Ein wesentlicher Unterschied besteht vielleicht darin, dass Marshall annimmt, die Menge des gebildeten Bromwasserstoffs gäbe die Konzentration der freien *H*-Atome. Da aber nach der Reaktion $H + Br_2 = HBr + Br$ Bromwasserstoff im Gemisch vorhanden ist, so muss man erwarten, dass ein Teil der *H*-Atome von der Reaktion $H + HBr = H_2 + Br$ verbraucht wird. Wie gross der Bruchteil ist, kann man erst sagen, wenn man die Wahrscheinlichkeit der beiden Elementarprozesse kennt. Nach Bodenstein und Lütkemeyer[2]) kann man diese aus der photochemischen Bildungsgeschwindigkeit des Bromwasserstoffs aus Brom und Wasserstoff entnehmen. Die Versuchsergebnisse führen dort zu dem Schlusse, dass sich die Reaktionsgeschwindigkeit der $H + Br_2 = HBr + Br$ zu der $H + HBr = H_2 + Br$ wie 10 : 1 verhält.

Zum Beweis, dass der Prozess $H + HBr = H_2 + Br$ hier eine Rolle spielt, wurde Brom in verschiedenen Mengen dem aktiven Wasserstoff zugeführt. Die Reaktion verläuft sehr schnell und unter starkem Erhitzen. Es wurde die Zuflussstelle von aussen durch fliessendes Wasser gekühlt, um die Möglichkeit thermischer Reaktion des gewöhnlichen Wasserstoffs auszuschliessen. Es zeigte sich aber kein wesentlicher Unterschied im Umsatz, so dass man annehmen kann — (bei den niedrigen Drucken teilt sich die Temperatur der Wand dem Gase schnell mit) —, dass thermische Reaktionen keine Rolle spielen.

---

[1]) Nature **112**, 937 (1923); Marshall, loc. cit.

[2]) Bodenstein und Lütkemeyer, Zeitschr. f. physik. Chemie **114**, 208 (1925).

Die Bestimmung von Bromwasserstoff neben Brom geschah folgendermassen: Beide Stoffe wurden im Ausfriergefäss als Reaktionsprodukte nebeneinander ausgefroren mit 25 cm^3 Wasser aufgenommen und in je 10 cm^3 in zwei getrennten Proben das freie Halogen jodometrisch und das gesamte Halogen mit Silbernitrat bestimmt. Zur Ermittlung des gesamten Halogens in der zweiten Probe wurde das freie Halogen zunächst durch Erwärmen mit Ammoniak in Halogenwasserstoff übergeführt[1]).

Es zeigte sich, dass die umgesetzte Menge des Broms nicht unabhängig von seiner Konzentration ist. Nur bei sehr grossem Überschuss an Brom ist das annähernd erfüllt; mit abnehmendem Bromzusatz sinkt die umgesetzte Menge und es gelingt selbst bei kleinen Mengen nicht, einen quantitativen Umsatz herbeizuführen. Es ist also niemals möglich, aus der Tatsache, dass nicht alles Brom umgesetzt wird, zu schliessen, dass ausreichend Brom für den Umsatz zugeführt wurde. Die Tabelle 1 bringt einige Reihenversuche mit verschiedenem Bromzusatz. Die Mengen sind in cm^3 angegeben, bezogen auf 0° und Atmosphärendruck.

Tabelle 1.

Zugeführte Menge Brom in cm^3	Übriggebliebenes Brom in cm^3	Umsatz in cm^3	$\frac{\text{Umgesetztes Brom}}{\text{Zugesetztes Brom}}$ in %
7·93	0·224	7·706	97
15·73	1·43	14·30	91
22·5	8·31	14·19	62·7
21·5	9·11	12·39	57·5
10·9	0·8	10·1	92·6
14·7	1·79	12·91	87·3
28·25	12·05	16·3	57·5
9·17	0·5	8·67	94
13·7	2·95	10·75	79·5
25·4	12·5	12·9	56

Man wird danach vielleicht bei grossem Überschuss von Brom annehmen dürfen, dass die gebildete Zahl der Bromwasserstoffmoleküle etwa der Zahl der verschwundenen *H*-Atome gleich ist. Es wäre also die Konzentration an freien Wasserstoffatomen an der Zuflussstelle des Broms (etwa 90 cm von der Entladung) rund 5 %.

[1]) Treadwell, II. Lehrb. d. annal. Chemie, 7. Aufl., S. 276 (1917).

Chlor.

Die Versuche mit Chlor wurden daraufhin nur mit grossem Überschuss ausgeführt. Die Bestimmung geschah wie bei Brom. Das Chlor wurde verflüssigt und ebenso wie dort der Zutritt durch Glaskapillaren und Temperaturbäder reguliert.

Tabelle 2.

Zugesetztes Chlor in cm^3	Übriggebliebenes Chlor in cm^3	Umgesetztes Chlor in cm^3
38·9	0·75	38·15
60·1	22·2	37·9
76·25	24·45	41·8

Man sieht, dass bei den entsprechenden Bromversuchen stets weniger (kaum die Hälfte) Halogenwasserstoff gebildet wurde. Es liegt also nahe, den erhöhten Umsatz bei Chlor auf irgendwelche Kettenbildungen zurückzuführen. Die Möglichkeit, dass die verschiedenen Ausbeuten durch verschiedene Geschwindigkeit der konkurrierenden Reaktionen $H + HBr = H_2 + Br$ und $H + HCl = H_2 + Cl$ bedingt sind, kommt wohl erst in zweiter Linie in Betracht.

Schwefelwasserstoff.

Das Verhalten gegenüber Schwefelwasserstoff wurde im Zusammenhang mit Versuchen, die weiter unten beschrieben werden, studiert. Es zeigte sich, dass auch dieses Gas den aktiven Wasserstoff sofort unter Erwärmen vernichtet. Als Mechanismus wird man vielleicht entsprechend der bei Brom- und Chlorwasserstoff entwickelten Vorstellungen die Reaktion $H + H_2S = HS + H_2$ annehmen, die jedenfalls exotherm ist. Die *HS*-Gruppen reagieren dann miteinander unter Schwefelabscheidung. Diese findet in grossem Massstabe an der Stelle des Zusammenflusses statt[1]).

Versuche über die Unterstützung der Aktivierung durch Zusatz verschiedener Gase.

Die Tatsache, dass geringe Mengen von Sauerstoff oder Wasserdampf für die gute Entwicklung des Balmerspektrums von ausschlaggebender Bedeutung sind, ist von Wood im Zusammenhang gebracht

[1]) Es besteht kein Zweifel, dass auch AsH_3 nnd PH_3 durch aktiven H zerstört werden. So erklären sich die früher beschriebenen (Zeitschr. f. physik. Chemie **133**, 205) Beschläge, die sich bei der Reduktion von S, P, As und As_2O_3 bilden und für die bereits dort Zwischenreaktionen angenommen wurden.

worden mit seiner Beobachtung, dass eben diese Mengen notwendig sind, um die von ihm entdeckten thermischen Effekte des aktiven Wasserstoffs hervorzurufen. In einer früheren Arbeit wurde gezeigt, dass auch für die Anregung von Chemilumineszenzen des Wasserstoffs Sauerstoffbeimengungen förderlich sind. Nach Wood und Langmuir ist das so zu verstehen, dass sich hohe Konzentrationen von freien Wasserstoffatomen nur anreichern lassen, wenn man die katalytische Rekombinationswirkung der Wände ausschliesst. Dies gelingt dadurch, dass man sie mit Sauerstoff vergiftet. Soviel Indizien man auch für diese Auffassung anführen kann[1]), so beeinträchtigt die Tatsache, dass man bei unserer Methode nie mit reinem Gase arbeiten kann, doch auf jeden Fall die Sicherheit aller Schlusstolgerungen.

Es wurden daher ein paar Versuche angestellt, um zu ermitteln, ob man auch durch andere Verunreinigungen, die in die Entladung selbst eingeführt wurden, denselben Effekt erzielen kann. Die Versuche lagen nahe, da beim aktiven Stickstoff ähnliche Verhältnisse vorzuliegen scheinen und hier nach Strutt[2]) ausser Sauerstoff auch andere Gase wie z. B. H_2S wirksam sind.

Zunächst war aber zu prüfen, ob sich überhaupt auf chemischem Wege die erhöhte Ausbeute von aktivem Wasserstoff durch Sauerstoffzusatz nachweisen liess. Als Vergleichsmassstab wurde die Menge Bromwasserstoff gewählt, die mit aktivem Wasserstoff aus freiem Brom gebildet wird. Es wurde also nach der ohne besondere Theorie paradox anmutenden Tatsache gesucht, ob mit gesteigertem Zusatz von Sauerstoff in die Entladung auch ein gesteigerter Umsatz zu Bromwasserstoff erzielt wird[3]). Die Beobachtungen entsprachen aber durchaus den theoretischen Erwartungen.

Es ist zu bemerken, dass bei den letzten 5 Versuchen wenig Bromüberschuss zugesetzt wurde und daher der Umsatz so vollständig war, dass die Unterschiede zwischen den Versuchen verwischt werden.

Für die Versuche ohne Sauerstoffzusatz wurde Wasserstoff, der von Sauerstoff und Wasserdampf so gut wie möglich befreit war und

---

[1]) H. Senftleben, Zeitschr. f. Physik **33**, 871 (1925).

[2]) In einer Arbeit, die Herr Kaminsky mit dem einen von uns ausführt und die von Vorstellungen ausgeht ähnlich denen wie sie Frl. Sponer, Zeitschr. f. Physik **34**, 622 (1925), entwickelt konnten wir dieses Struttsche Ergebnis bestätigen.

[3]) Der Umstand, dass sich bei Sauerstoffzusatz Wasserstoffsuperoxyd bildet, welches Bromwasserstoff in freies Brom zurückverwandelt, würde einen Effekt von entgegengesetzten Vorzeichen erwarten lassen.

Tabelle 3.

Zugesetztes Brom in cm^3	Übriggebliebenes Brom in cm^3	Umgesetztes Brom in cm^3	%	Sauerstoff %
35·4	17·88	17·52	49·5	1
36·4	12·05	24·35	67·0	2
35·5	9·8	25·7	72·5	5
29·3	23·6	5·7	19·5	0
25·15	12·88	12·27	49	1
36·01	8·55	27·46	71·2	4
62·25	61·15	1·1	1·7	0
29·59	18·5	11·09	37·5	1
24·3	13·18	11·12	47·5	5
12·72	3·3	9·42	74	0
14·7	1·79	12·91	87·3	1
15·2	1·6	13·6	89·5	2
15·6	2·12	13·48	86·5	2
16·2	2·46	13·74	85	7

ein Entladungsrohr, das durch dreistündige hohe Strombelastung bei strömendem Gas gereinigt war, verwendet. Die Entladung war weiss, das Balmerspektrum aber nicht völlig verschwunden.

Es wurde nun das Verhalten von H_2S untersucht, in der Erwartung eines ähnlichen Effektes wie bei Wasserdampf oder Sauerstoff. Dabei wurde nur die Wirkung eines Zusatzes auf das Spektrum in der Entladung beobachtet. Es zeigte sich aber, dass, anstatt einer Erhöhung in der Intensität des Balmerspektrums sich zunächst kein merklicher Unterschied, bei stärkerem Zusatz (über 1 %) aber im Gegenteil ein Zurückdrängen des Balmerspektrums bemerkbar machte. Dieses Ergebnis veranlasste zu dem oben beschriebenen Versuch, wie sich aktiver Wasserstoff, der aus der Entladung kommt, dem Schwefelwasserstoff gegenüber verhält und der zeigte, dass die freien Atome sofort von diesem entfernt werden. Hierin besteht ein wesentlicher Unterschied zwischen H_2O und H_2S, und wir möchten hierin die Erklärung suchen, warum H_2S die Intensität des Balmerspektrums zurückdrängt, statt sie zu steigern. Ebenso möchten wir die Tatsache erklären, dass es uns weder mit Halogenen noch mit Halogenwasserstoffen[1]) gelang, die Wirkungen des Sauerstoffs und des Wasserdampfes zu erzielen. Wie oben gezeigt wurde, fangen diese Gase die Wasserstoffatome sofort ab und müssen daher in einiger Konzentration zugesetzt das Balmer-

[1]) Siehe dagegen R. Seeliger und M. Wendt, Physik. Zeitschr. **25**, 160 (1924).

spektrum (wie auch beobachtet) schwächen. Wasserdampf dagegen reagiert gar nicht und Sauerstoff nur langsam mit dem aktiven Wasserstoff, und so kann es hier zu einer grösseren Anreicherung der Atome kommen.

Zusammenfassung.

1. Die Reaktionen des durch Glimmentladung gebildeten aktiven Wasserstoffs mit Gasen werden studiert und von dem Standpunkte aus diskutiert, dass er aus freien Atomen besteht. Es wurde das Verhalten gegenüber folgenden Gasen untersucht: O_2, H_2O, N_2, NH_3, Cl_2, HCl, Br_2, HBr, H_2S, CH_4, CO, CO_2, CH_3Cl.

a) Es reagiert Sauerstoff zu hochprozentigem Wasserstoffsuperoxyd, die Halogene zu Halogenwasserstoffen, CO und CO_2 in geringem Masse zu Formaldehyd. Die Halogene reagieren wesentlich schneller als die anderen Gase.

b) Der aktive Wasserstoff wird in einigen Hundertstel Sekunden quantitativ zerstört durch HCl, HBr, H_2S, CH_3Cl. Als mutmasslicher Mechanismus dieses Prozesses werden Reaktionen wie $H + HCl = H_2 + Cl$ und $H + H_2S = HS + H_2$ angenommen.

c) Indifferent oder jedenfalls träge erweisen sich N_2, H_2O, NH_3 und CH_4. Das verschiedene Verhalten der unter b) und c) angeführten Wasserstoffverbindungen lässt sich unter Annahme des Mechanismus b) thermochemisch verstehen.

2. Es wird mit einer chemischen Methode (Bromwasserstoffbildung) der Einfluß von Sauerstoffverunreinigungen auf die Ausbeute an aktivem Wasserstoff quantitativ verfolgt. Es wird weiterhin gesucht, ob mit anderen Gasen ähnliche fördernde Wirkung auf die Ausbeute und Ausbildung des Balmerspektrums auftritt. Das negative Ergebnis dieser Versuche lässt sich aus anderen Beobachtungen verständlich machen.

Der Einfluss des Druckes auf das Gleichgewicht in binären Systemen. III.

Metachlornitrobenzol, Metabromnitrobenzol und ihre Mischungen bei hohen Drucken.

Von

N. A. Puschin.

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 31. 12. 25.)

1. Reine Komponenten.

Die Bestimmung der Kristallisationstemperatur des reinen Metachlor- und Metabromnitrobenzols, wie auch ihrer Mischungen bei verschiedenen Drucken, wurde mittels der in einer früheren Abhandlung[1]) genau beschriebenen pyrometrischen Methode ausgeführt. Auf Fig. 3 der zitierten Arbeit wurden die photographisch registrierten Abkühlungskurven des *m*-Chlornitrobenzols bei verschiedenen Drucken dargestellt. Aus der Figur ist auch ersichtlich, wie man, indem man während der Kristallisation der zu untersuchenden Substanz den Druck ändert, längs derselben Abkühlungskurve die Koordinaten p, t, für ver-

Tabelle 1.

Metachlornitrobenzol		Metabromnitrobenzol	
P_{kg/cm^2}	$t°$	P_{kg/cm^2}	$t°$
1	44·5	1	53·6
350	51·6	350	60·7
650	59·1	450	63·2
1050	68·5	750	69·3
1250	73·1	850	73·3
1550	79·8	1050	77·8
1750	83·9	1250	82·5
2050	90·5	1550	89·6
2350	96·5	1900	97·4
2450	98·3	2050	100·8
—	—	2400	108·8 } extra-
—	—	2500	111·1 } poliert

[1]) Puschin und Grebenschtschikow, Zeitschr. f. physik. Chemie **118**, 57 (1924)

schiedene Drucke bestimmen und so die Arbeit bedeutend beschleunigen kann.

Das Präparat des *m*-Chlornitrobenzols kristallisierte nach mehrmaliger Reinigung bei 44·5°, des *m*-Bromnitrobenzols bei 53·6°. Für den Versuch wurde 11·94 g des *m*-Chlornitrobenzols und 9·65 g des *m*-Bromnitrobenzols genommen. Die Resultate der Bestimmung sind in der Tabelle 1 angeführt und graphisch auf Fig. 1 dargestellt.

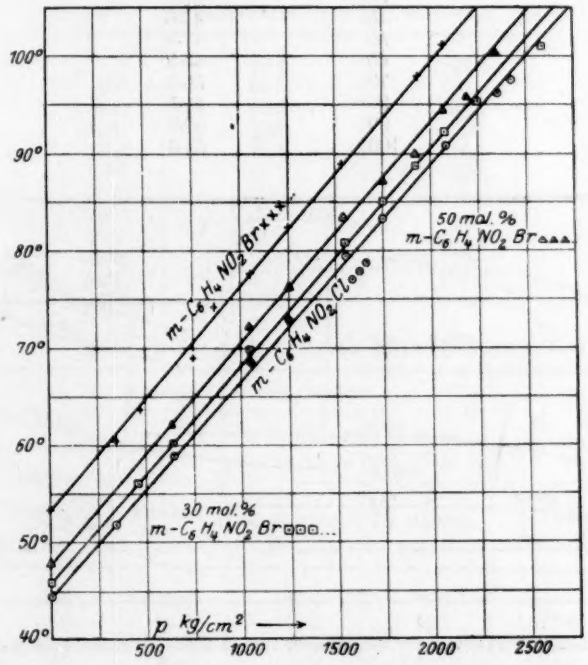


Fig. 1. Koordinaten p, t von *m*-Chlornitrobenzol, *m*-Bromnitrobenzol und ihrer Mischungen.

2. Das binäre System.

Bei Atmosphärendruck ist das Zustandsdiagramm des binären Systems *m*-Chlornitrobenzol—*m*-Bromnitrobenzol von Küster[1]) und Hasselblatt[2]) untersucht worden. Der Autor hat neuerdings gemeinschaftlich mit B. Kitran das Temperaturkonzentrationsdiagramm dieses Systems ausgearbeitet. Die Resultate sind in Tabelle 2 angeführt und auf Fig. 3 graphisch dargestellt.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **8**, 584 (1891).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **83**, 1 (1913).

Tabelle 2.

Konzentration von *m*-Bromnitrobenzol in der Mischung in Molprozent	Kristallisationstemperatur
0	44·5
5	44·6
10	45·0
20	45·2
30	46·1
40	47·0
50	47·8
60	48·9
70	50·1
80	51·3
90	52·3
100	53·6

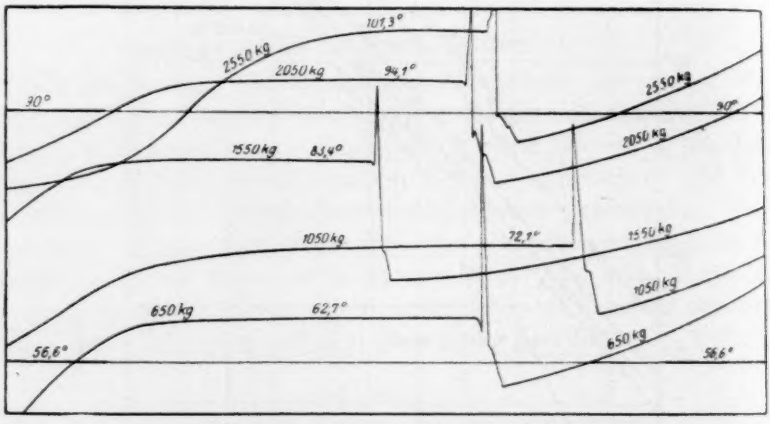


Fig. 2. Die Abkühlungskurven der Mischungen von *m*-Chlornitrobenzol mit *m*-Bromnitrobenzol bei verschiedenen Drucken.

Die Abkühlungskurven aller Mischungen dieser Substanzen sind bei Atmosphärendruck denen der reinen Substanzen sehr ähnlich und vollkommen ähnlich denen, die man bei höheren Drucken bekommt (siehe Fig. 2). Das zeigt, dass das Solidus und das Liquidus dieser Mischungen bei Atmosphärendruck, ihrer Zusammensetzung nach, einander sehr nahe stehen. Beide Substanzen geben augenscheinlich bei Atmosphärendruck eine ununterbrochene Reihe fester Lösungen miteinander (Diagramm 3, Kurve A—B).

Bei Drucken, die höher sind als der Atmosphärendruck, wurden zwei Mischungen von der Konzentration 30 und 50 Molprozent *m*-Brom-

nitrobenzol untersucht. Die Resultate sind in Tabelle 3 und auf Fig. 1 angeführt.

Tabelle 3. Koordinaten p, t, der Mischungen von m-Chlornitrobenzol mit m-Bromnitrobenzol.

P_{kg/cm^2}	Kristallisationstemperatur der Mischungen mit der Konzentration von $m\text{-}C_6H_4.NO_2.Br$	
	I 30 Molprozent (Grad)	II 50 Molprozent (Grad)
1	46·1	47·8
450	55·7	—
650	60·6	62·7
1050	69·9	72·1
1250	75·5	76·1
1550	81·4	83·4
1750	85·2	—
1900	88·5	—
2050	91·8	94·1
2250	95·4	—
2400	—	101·1
2550	101·3	—

Tabelle 4. Graphisch interpoliert.

P_{kg/cm^2}	Kristallisationstemperatur des reinen		der Mischung mit der Konzentration des $m\text{-}C_6H_4.NO_2.Br$		dT/dp des reinen	
	$m\text{-}C_6H_4.NO_2.Cl$	$m\text{-}C_6H_4.NO_2.Br$	I 30 Molproz. (Grad)	II 50 Molproz. (Grad)	$m\text{-}C_6H_4.NO_2.Cl$	$m\text{-}C_6H_4.NO_2.Br$
1	44·5	53·6	46·1	47·8	—	—
500	55·8	64·7	57·2	59·2	0·0228	0·0232
1000	67·3	76·8	68·6	70·7	0·0229	0·0235
1500	78·7	88·2	79·8	82·2	0·0221	0·0229
2000	89·4	99·7	90·8	93·0	0·0207	—
2500	99·4	111·1	100·2	103·2	—	—

Auf Fig. 2 sind die photographisch registrierten Abkühlungskurven der binären Systeme bei Drucken von 650, 1050, 1550, 2050 und 2550 kg/cm² dargestellt. Für beide Mischungen, die von 30 und die von 50 Molprozent m-Bromnitrobenzol, haben die Abkühlungskurven den gleichen Charakter. Nach der Photographie sieht man, dass beide Mischungen auch bei höheren Drucken, jede bei einer korrespondent konstanten Temperatur, gleich einer reinen Substanz kristallisieren. Daraus folgt: erstens, dass bei höheren Drucken bis 2500 kg/cm² m-Chlornitrobenzol und m-Bromnitrobenzol feste Lösungen bilden, und

zweitens, wenn sich bei Drucken, die höher sind als der Atmosphärendruck, das Solidus der Mischungen seiner Zusammensetzung nach, vom Liquidus auch unterscheidet, der Unterschied doch so gering ist, dass er auf den Abkühlungskurven nicht zu bemerken ist.

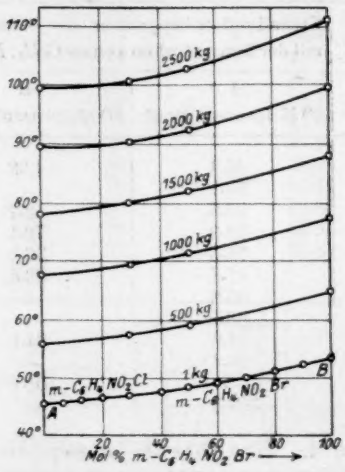


Fig. 3. Das Zustandsdiagramm des binären Systems *m*-Chlornitrobenzol—*m*-Bromnitrobenzol bei verschiedenen Drucken.

Zusammenfassung.

1. Es sind die Koordinaten p, t, für reines *m*-Chlornitrobenzol und *m*-Bromnitrobenzol und für ihre Mischungen bei einer Konzentration von 30 und 50 Molprozent des letzteren bestimmt worden.

2. Das Zustandsdiagramm für das binäre System *m*-Chlornitrobenzol und *m*-Bromnitrobenzol ist bei Atmosphärendruck, so wie auch bei höheren Drucken untersucht worden.

3. Es ist bewiesen worden, dass bei allen untersuchten Drucken bis auf 2500 kg/cm² das System eine ununterbrochene Reihe fester Lösungen bildet, in denen die Zusammensetzung des Solidus der des Liquidus sehr nahe steht.

Petrograd, Elektrotechnisches Institut, Chemisches Laboratorium.

Zerfallsgeschwindigkeit fester Stoffe. II.

Geschwindigkeit der Dissoziation des Cadmiumkarbonats.

Von

M. Centnerszwer und **B. Bružs.**

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 28. 1. 26.)

1. Die Induktionsperiode.

Als ein zweites Beispiel in der von uns in Angriff genommenen Untersuchung der Zerfallsgeschwindigkeit fester Phasen wählten wir die Dissoziation des Cadmiumkarbonats. Dieser Stoff spaltet sich glatt in Cadmiumoxyd und Kohlendioxyd ohne Bildung von Zwischenprodukten[1]). Daher bot sich hier die Aussicht, die Zerfallsgeschwindigkeit einer festen Phase in ihrer einfachsten Form untersuchen zu können.

Für unsere Versuche benutzten wir dasselbe Präparat, welches bei der „dynamischen" Untersuchung der Dissoziationsdrucke verwendet worden war. Eine gewogene Menge des bei 300° im Kohlensäurestrom getrockneten Präparats wurde in einem Nickelschiffchen im elektrischen Ofen auf eine konstante Temperatur erhitzt. Das Versuchsrohr, in welchem sich das Schiffchen befand, wurde mit Kohlensäuregas gefüllt und dann mit einer mit Quecksilber gefüllten Bürette und einem Manometer verbunden. Die Gasvolumina des entwickelten Kohlendioxyds wurden zu bestimmten Zeiten abgelesen, wie das in der früheren Arbeit beschrieben wurde[2]). In den weiter unten gegebenen Tabellen führen wir die graphisch interpolierten Werte an. Die Volumina des Kohlendioxyds sind auf 0° und Normaldruck zurückgeführt. Die Temperatur im elektrischen Ofen wurde mittels passender Widerstände innerhalb 0·5° konstant gehalten. Der erste Versuch bezieht sich auf die Temperatur von 376°.

In der Fig. 1 ist die Abhängigkeit der Geschwindigkeit der Dissoziation von der Zeit graphisch dargestellt. Wir ersehen daraus,

[1]) M. Centnerszwer und L. Andrusow, Zeitschr. f. physik. Chemie **111**, 79 (1924).
[2]) M. Centnerszwer und B. Bružs, Zeitschr. f. physik. Chemie **115**, 365 (1925).

Tabelle 1. Zerfallsgeschwindigkeit des $CdCO_3$ bei 376°. Gewicht des $CdCO_3 = 1{\cdot}7808$ g. Gewichtsverlust nach dem Versuch = 0·4366 g.

Zeit in Minuten	Volum cm^3 CO_2	Geschwindigkeit J	$\lambda_2 = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}$
0	1·30	—	—
40	1·78	0·0135	—
80	2·68	0·0350	—
120	4·62	0·0625	—
160	7·50	0·0825	—
200	11·42	0·1165	—
240	16·63	0·1465	—
280	23·12	0·1740	—
320	30·24	0·1780	—
360	37·85	0·1930	—
400	45·78	0·1870	0·00106
420	49·46	0·1860	0·00102
440	53·15	0·1870	0·00102
460	56·78	0·1845	0·00102
480	60·44	0·1700	0·00102
500	64·00	0·1835	0·00103
520	67·40	0·1670	0·00103
540	70·70	0·1650	0·00102
560	73·98	0·1575	0·00102
580	77·02	0·1520	0·00102
∞	232·8 (ber.)	—	$\lambda_2 = 0{\cdot}00103$

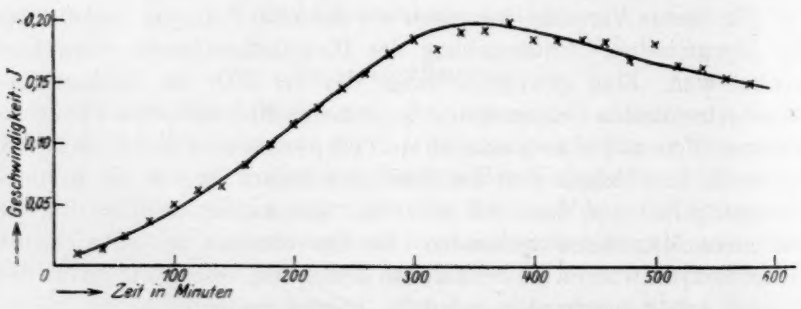


Fig. 1. Induktionsperiode bei der Dissoziation des $CdCO_3$.

ebenso wie aus der Betrachtung der dritten Spalte der Tabelle 1, dass der Zerfall des Cadmiumkarbonats mit sehr geringer Geschwindigkeit anfängt und dass die Geschwindigkeit der Dissoziation im ersten Stadium der Reaktion ständig wächst. Erst nach 380 Minuten erreicht die Zerfallsgeschwindigkeit des $CdCO_3$ ihr Maximum, worauf sie dann langsam abfällt.

Der Nachweis der Induktionsperiode gab uns die Erklärung einer Tatsache, auf welche in den früheren Mitteilungen über die Dissoziation

des Cadmiumkarbonats hingewiesen worden war[1]). Die Versuche ergaben, dass „frische" Präparate eine Verzögerung der Dissoziation zeigten, während Präparate, welche vor dem Versuch einer partiellen Dissoziation unterworfen waren, bei der normalen Dissoziationstemperatur mit merkbarer Geschwindigkeit zerfielen. Die Verzögerung der Dissoziation findet ihre Erklärung darin, dass beim Erwärmen eines frischen Präparats im Verlauf der Dissoziation die erwähnte Induktionsperiode auftritt, deren Dauer im gegebenen Fall 380 Minuten beträgt. Ist aber das Präparat einmal partiell zersetzt worden, so tritt bei nochmaligem Erwärmen keine Induktionsperiode mehr auf. (Dieses folgt aus den weiteren Versuchen.)

Weiter beweist das Auftreten eines Maximums der Geschwindigkeit der Dissoziation, dass die Diffusionserscheinungen bei diesen Reaktionen keine Rolle spielen, denn bei Diffusionsprozessen kann nur eine ständige Verminderung der Reaktionsgeschwindigkeit (aber in keinem Fall ein Ansteigen derselben mit der Zeit) erwartet werden[2]).

Um die beobachteten Erscheinungen mathematisch zu beschreiben, haben wir angenommen, dass das Cadmiumkarbonat eine Umwandlung erleidet, deren Temperatur in der Nähe der Dissoziationstemperatur liegt, wobei das α-$CdCO_3$ (welches bei niedrigeren Temperaturen beständig ist) keine Dissoziation erleidet, während nur das (bei höheren Temperaturen beständige) β-$CdCO_3$ nach der Reaktion erster Ordnung zerfällt.

2. Berechnung der Konstanten.

Die Voraussetzung einer stattfindenden Umwandlung der Substanz mit einem sukzessiven Zerfall des Umwandlungsprodukts, wenn beide Reaktionen mit messbarer Geschwindigkeit verlaufen, führt zu einem analogen Ergebnis, wie es durch kompliziertere Fälle des radioaktiven Zerfalls der Elemente dargestellt wird. Insbesondere ist der von uns untersuchte Fall dem „Anstieg aus einer zerfallenden Substanz" ähnlich[3]), dessen Geschwindigkeit J_t durch folgende Gleichung ausgedrückt wird:

---

[1]) M. Centnerszwer und L. Andrusow, Acta universitatis Latviensis **10**, 495; Zeitschr. f. physik. Chemie **111**, 79 (1924); L. Andrusow, Zeitschr. f. physik. Chemie **115**, 273 (1925).

[2]) W. Nernst, Zeitschr. f. physik. Chemie **47**, 52 (1904); E. Brunner, Zeitschr. f. physik. Chemie **47**, 100 (1904).

[3]) St. Meyer und E. R. v. Schweidler, Radioaktivität, S. 45, Leizig 1916. Über die Analyse der erhaltenen Kurven siehe F. Aigner und L. Flamm, Physik. Zeitschr. **13**, 1151 (1912).

$$J_t = N_0 \frac{\lambda_1}{\lambda_2 - \lambda_1} (e^{-\lambda_1 t} - e^{-\lambda_2 t}), \tag{1}$$

wenn zu Anfang des Versuchs nur α-$CdCO_3$ vorhanden war. Darin bezeichnen λ_1 und λ_2 die Geschwindigkeitskonstanten beider nacheinander folgender Reaktionen und N_0 die zu Anfang vorhandene Menge der „Muttersubstanz".

Nach Aigner und Flamm wird die Kurve, welche der Gleichung (1) entspricht, als Spezialfall folgender Gleichung aufgefasst:

$$y(t) = u_1 e^{\alpha_1 t} + u_2 e^{\alpha_2 t} + \cdots u_n e^{\alpha_n t}, \tag{2}$$

in welcher $u_1 u_2 \ldots u_n$ Konstanten darstellen, deren Werte sowohl von den Werten $\alpha_1 \alpha_2 \ldots \alpha_n$, wie auch von den Messeinheiten abhängen. Sind die Geschwindigkeiten der Reaktion in äquidistanten Zeitintervallen empirisch bestimmt worden, so wird, da in unserem Fall $n = 2$ ist, die Matrix

$$\begin{vmatrix} a_1 a_2 a_3 \\ a_2 a_3 a_4 \end{vmatrix} = 0 \tag{3}$$

gebildet und durch sukzessive Unterdrückung der 1., 2. und 3. Reihe die Determinanten D_1, D_2 und D_3 berechnet, welche in die Gleichung

$$D_1 - D_2 x + D_3 x^2 = 0 \tag{4}$$

eingesetzt werden. Die beiden Wurzeln der Gleichung (4) seien x_1 und x_2. Dann erhalten wir:

$$\left.\begin{aligned} -\lambda_1 = \alpha_1 = \frac{1}{\tau} \ln x_1 \\ -\lambda_2 = \alpha_2 = \frac{1}{\tau} \ln x_2. \end{aligned}\right\} \tag{5}$$

Ein zweiter, bequemerer Weg zur Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten bietet sich in dem Fall, wenn die beiden Konstanten λ_1 und λ_2 genügend stark verschieden sind. Dieser Fall tritt bei der Umwandlung und beim Zerfall des Cadmiumkarbonats ein. Dann entspricht das Endstück der J-t-Kurve (Fig. 1) ausschliesslich derjenigen Reaktion, welche mit der kleineren Geschwindigkeit verläuft (in unserem Fall der Dissoziation des Karbonats). Um den Zeitpunkt zu finden, von welchem an die erste Reaktion (die Umwandlung des α-$CdCO_3$ in das β-$CdCO_3$) praktisch beendet ist, bilden wir die Determinanten zweiter Ordnung

$$\begin{vmatrix} a_1 a_2 \\ a_2 a_3 \end{vmatrix} = D_1$$

und berechnen die Zeit, zu welcher die Determinante praktisch gleich Null wird. Diese Zeit wird als der Endpunkt der ersten Reaktion angenommen, und von dieser Zeit an wird die Geschwindigkeit der Dissoziation nach der einfachen Formel berechnet:

$$J_t = J_0 e^{-\lambda_2 t}$$

oder

$$\lambda_2 = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}. \qquad (6)$$

Zur Berechnung von λ_1 benutzen wir die Eigenschaft der Geschwindigkeitskurve (Fig. 1), dass

$$t_{max} = \frac{1}{\lambda_1 - \lambda_2} \ln \frac{\lambda_1}{\lambda_2}. \qquad (7)$$

Setzen wir in die Gleichung (7) die gefundenen Werte von t_{max} und λ_2 ein, so können wir einen passenden Wert von λ_1 finden. Im folgenden sind die Konstanten meist nach den Gleichungen (6) und (7) ermittelt.

Wenden wir die zweite Berechnungsmethode auf die in der Tabelle 1 enthaltenen Zahlen, so kommen wir zu folgenden Resultaten. Als den Anfangspunkt für die zweite Reaktion (Dissoziation) nehmen wir $t = 380$ Minuten. Den Wert von a berechnen wir aus dem bekannten Gewicht des $CdCO_3$ zu 232·8 cm³. Die nach der Formel (6) berechneten Konstanten der Dissoziationsgeschwindigkeit λ_2 sind in der fünften Spalte der Tabelle 1 zusammengestellt. Als Mittelwert ergibt sich $\lambda_2 = 0{\cdot}00103$ bei 376°.

Setzen wir diesen Wert in unsere Gleichung (7) ein und nehmen wir aus der Fig. 1 die Induktionsperiode zu 350 Minuten an, so erhalten wir $\lambda_1 = 0{\cdot}00612$ bei 376°.

3. Ausfall der Induktionsperiode bei der Wiederholung des Versuchs.

Es entstand die Frage: ob die Induktionsperiode nur an das Anfangsstadium der Reaktion gebunden ist, oder ob sie bei einer Wiederholung des Versuchs mit demselben Präparat wieder auftritt. Letztere Erscheinung würde darauf hinweisen, dass die Reaktion

$$\alpha\text{-}CdCO_3 \rightleftarrows \beta\text{-}CdCO_3$$

umkehrbar ist, dass also das α-$CdCO_3$ bei der Abkühlung zurückgebildet wird. Zur experimentellen Entscheidung dieser Frage wurde der in der Tabelle 1 beschriebene Versuch nach 580 Minuten unterbrochen. Der Ofen wurde abgekühlt und nach zwei Tagen von neuem auf 376° gebracht. Das Anfangsvolum des Gases (welches nach dem

ersten Versuch 79·4 cm³ betrug) wurde gleich Null gesetzt und die Geschwindigkeit der Dissoziation in derselben Weise gemessen, wie das im vorigen Versuch geschah. Die erhaltenen Resultate sind in der Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2. Zerfallsgeschwindigkeit des $CdCO_3$ bei 376°. Fortsetzung des vorigen Versuchs nach vorhergehender Abkühlung. Volumina zurückgeführt auf 0° und 760 mm.

Zeit in Minuten	Volum cm³ CO_2	Geschwindigkeit J	$\lambda_2 = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}$
0	0·0	[0·1248]	—
20	2·48	0·1150	0·000829
40	4·80	0·1085	0·000789
60	7·00	0·1270	0·000775
80	9·59	0·1280	0·000809
100	12·10	0·1145	0·000822
120	14·45	0·1135	0·000825
140	16·54	0·1145	0·000813
160	18·95	0·1120	0·000826
180	21·18	0·1130	0·000826
200	23·44	0·1135	0·000828
220	25·12	0·1160	0·000812
∞	153·4	—	0·000814

Wie aus der Tabelle 2 ersichtlich, fängt die Reaktion in diesem Fall sofort mit der normalen Geschwindigkeit an, und die Induktionsperiode fällt vollständig aus, während sie sich im vorhergehenden Versuch auf einen Zeitraum von annähernd 380 Minuten erstreckte. Daraus folgt, dass der ursprüngliche Anstieg der Dissoziationsgeschwindigkeit des Cadmiumkarbonats sich nur auf den Anfangszustand des Systems erstreckt. Ist aber die Reaktion genügend weit fortgeschritten, so findet bei einer Wiederholung des Versuchs keine Induktion des Prozesses statt.

Der Mittelwert der Konstante der Dissoziationsgeschwindigkeit beträgt: $\lambda_2 = 0{\cdot}000814$ und schliesst sich dem aus der Tabelle 1 gefundenen Wert sehr gut an.

4. Abhängigkeit der Geschwindigkeit der Dissoziation des $CdCO_3$ von der Temperatur.

Wir haben weiter dasselbe (schon teilweise zersetzte) Präparat dazu benutzt, um den Einfluss der Temperatur auf seine Zerfallsgeschwindigkeit zu prüfen. Nachdem im letzten Versuch wiederum 35·6 cm³ Kohlensäuregas ausgeschieden wurden (also im ganzen 115·0 cm³

Gas), wurde die Temperatur des Ofens auf 385° gesteigert und mit der Messung der Zerfallsgeschwindigkeit bei dieser Temperatur begonnen. In der Tabelle 3 sind die auf 385° bezüglichen Resultate der Messungen zusammengestellt.

Tabelle 3.

Zerfallsgeschwindigkeit des $CdCO_3$ bei 385°. Fortsetzung der vorhergehenden Versuche. Volumina auf 0° und 760 mm zurückgeführt.

Zeit in Minuten	Volum cm^3 CO_2	Geschwindigkeit J	$\lambda_2 = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}$
0	0·0	[0·239]	—
10	2·49	0·233	0·00216
20	4·66	0·223	0·00204
30	6·92	0·217	0·00203
40	9·11	0·222	0·00201
50	11·26	0·214	0·00202
60	13·34	0·195	0·00200
70	15·21	0·194	0·00198
∞	117·8	—	$\lambda_2 = 0{\cdot}00203$

Nachdem wiederum bei 385° 17·4 cm^3 Kohlensäuregas ausgeschieden wurden (also im ganzen 132·4 cm^3 Gas), ist der Versuch bei 390° fortgesetzt worden (siehe hierzu Tabelle 4).

Tabelle 4.

Zerfallsgeschwindigkeit des $CdCO_3$ bei 390°. Fortsetzung des vorhergehenden Versuchs. Volumina auf 0° und 760 mm zurückgeführt.

Zeit in Minuten	Volum cm^3 CO_2	Geschwindigkeit J	$\lambda_2 = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}$
0	0·0	[0·289]	—
10	2·81	0·303	0·00283
20	5·74	0·286	0·00294
30	8·63	0·263	0·00299
40	11·08	0·253	0·00292
50	13·57	0·243	0·00290
60	16·00	0·228	0·00289
70	18·09	0·207	0·00284
80	20·22	0·217	0·00281
90	22·36	0·195	0·00280
∞	100·4	—	$\lambda_2 = 0{\cdot}00288$

Bei 390° wurden 23·4 cm^3 CO_2 ausgeschieden (insgesamt 155·8 cm^3), worauf die Temperatur auf 395° erhöht wurde und der Versuch bei der letzteren Temperatur fortgesetzt (Tabelle 5).

Tabelle 5.

Zerfallsgeschwindigkeit des $CdCO_3$ bei 395°. Fortsetzung des vorhergehenden Versuchs. Volumina auf 0° und 760 mm zurückgeführt.

Zeit in Minuten	Volum cm^3 CO_2	Geschwindigkeit J	$\lambda_2 = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}$
0	0·0	[0·294]	—
10	2·86	0·282	0·00380
20	5·77	0·282	0·00389
30	8·46	0·256	0·00388
40	10·86	0·240	0·00382
50	13·33	0·241	0·00380
60	15·54	0·230	0·00376
∞	77·0	—	$\lambda_2 = 0{\cdot}00382$

Nachdem bei 395° 16·2 cm^3 Gas ausgeschieden wurden (also insgesamt 172·0 cm^3), wurde der Versuch weiter bei 400° fortgesetzt. Die Resultate dieser Messungen sind in der Tabelle 6 wiedergegeben.

Tabelle 6.

Zerfallsgeschwindigkeit des $CdCO_3$ bei 400°. Fortsetzung des vorhergehenden Versuchs. Volumina auf 0° und 760 mm zurückgeführt.

Zeit in Minuten	Volum cm^3 CO_2	Geschwindigkeit J	$\lambda_2 = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}$
0	0·0	[0·302]	—
10	2·52	0·282	0·00424
20	5·61	0·324	0·00484
30	8·71	0·293	0·00516
40	11·48	0·255	0·00523
50	13·88	0·236	0·00518
60	16·22	0·230	0·00517
∞	60·8	—	$\lambda_2 = 0{\cdot}00497$

Bei 400° wurden 18·0 cm^3 Kohlensäuregas ausgeschieden (190·0 cm^3 von Anfang an gerechnet). Die Temperatur des Versuchsofens wurde schliesslich auf 410° erhöht. Die Resultate dieser letzten Bestimmungen geben wir in der Tabelle 7 wieder.

In diesem letzten Versuch schieden sich 26·3 cm^3 CO_2 aus, im ganzen aber von Anfang an — 216·3 cm^3 CO_2. Bei vollständiger Zersetzung der zur Untersuchung verwendeten Menge des $CdCO_3$ müssten sich theoretisch $\frac{1{\cdot}7808 \cdot 22412}{172{\cdot}4} = 231{\cdot}5$ cm^3 CO_2 entwickeln. Daraus

ist zu ersehen, dass der Zerfall des $CdCO_3$ im Verlauf der ganzen Untersuchung zu 94% stattgefunden hat.

Tabelle 7.

Zerfallsgeschwindigkeit des $CdCO_3$ bei 410°. Fortsetzung des vorhergehenden Versuchs. Volumina auf 0° und 760 mm zurückgeführt.

Zeit in Minuten	Volum cm^3 CO_2	Geschwindigkeit J	$\lambda_2 = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}$
0	0·0	[0·400]	—
10	3·26	0·383	0·00792
20	7·31	0·400	0·00936
30	10·94	0·322	0·00983
40	13·95	0·276	0·00986
50	16·50	0·224	0·00974
∞	42·8	—	$\lambda_2 = 0{\cdot}00936$

Wir haben auf Grund der gewonnenen Werte für λ_2 den Temperaturkoeffizient der Dissoziationsgeschwindigkeit nach der Formel von van 't Hoff berechnet[1]): $\log \lambda_2 = a + bt$.

Die Tabelle 8 enthält die Quotienten der Geschwindigkeitskonstanten für je 10° Temperaturerhöhung, d. h. die Werte von $\frac{\lambda_{t+10}}{\lambda_t} = 10^{10b}$.

Tabelle 8. Temperaturkoeffizient der Geschwindigkeit der Dissoziation des $CdCO_3$.

Temperatur in Grad	λ_2	$\frac{\lambda_{t+10}}{\lambda_t}$
376	0·000814	
385	0·00203	2·76
390	0·00288	2·01
395	0·00382	1·76
400	0·00497	1·69
410	0·00936	1·88
		2·02

Im Mittel ergibt sich der Temperaturkoeffizient für 10° zu 2·02. Das ist derjenige Wert, welcher für rein chemische Prozesse charakteristisch ist. Dadurch wird wiederum die Annahme bestätigt, dass wir beim Zerfall fester Stoffe nicht mit einem Diffusionsvorgang, sondern mit einem rein chemischen Prozess zu tun haben.

[1]) van 't Hoff, Vorlesungen über theoretische Chemie, Bd. 1, S. 224. Braunschweig 1898.

5. Einfluss der Temperatur auf die Induktionsperiode.

Die im vorigen Abschnitt angeführten Versuche sind nicht imstande, uns über den Einfluss der Temperatur auf die Dauer der Induktionsperiode und die Grösse λ_1 zu geben. Um auch diese Frage zu klären, haben wir mehrere Versuche mit frischen Präparaten bei verschiedenen Temperaturen angestellt und geben die auf diese Weise gewonnenen Resultate in den Tabellen 9 bis 12 in verkürzter Form wieder.

Aus den Tabellen 9 bis 12 folgt, dass 1. die Induktionsperiode um so kürzer ist, je höher die Versuchstemperatur; 2. nach Ablauf der Induktionsperiode die Dissoziation des Cadmiumkarbonats als eine Reaktion erster Ordnung verläuft, und 3. die Reaktionskonstanten in jedem Versuch eine gute Übereinstimmung zeigen.

In der Tabelle 13 sind die Induktionsperioden und die berechneten Geschwindigkeiten der Umwandlung (λ_1) und der Dissoziation (λ_2) im untersuchten Temperaturgebiet zusammengestellt.

Tabelle 9. Zerfallsgeschwindigkeit des $CdCO_3$ bei 386°. Gewicht des $CdCO_3 = 1{\cdot}0490$ g. Gewichtsverlust nach dem Versuch = 0·2464 g. Volumina zurückgeführt auf 0° und 760 mm.

Zeit in Minuten	Volum cm³ CO_2	Geschwindigkeit J	$\lambda_2 = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}$
0	3·00	—	—
20	4·90	0·143	—
40	8·60	0·244	—
60	14·28	0·329	—
80	21·47	0·383	—
100	29·45	0·432	—
120	38·10	0·421	—
140	46·23	0·392	—
160	53·62	0·365	—
180	60·45	0·317	—
200	66·47	0·285	0·00514
220	71·78	0·258	0·00502
260	83·00	0·210	0·00558
300	90·02	0·163	0·00532
340	95·67	0·136	0·00518
380	100·57	0·114	0·00513
420	104·65	0·098	0·00508
460	108·10	0·074	0·00510
500	111·04	0·065	0·00514
520	112·15	0·051	0·00510
∞	139·37 (ber.)	—	$\lambda_2 = 0{\cdot}00518$

Tabelle 10. Zerfallsgeschwindigkeit des $CdCO_3$ bei 388°. Gewicht des $CdCO_3$ = 1·4195 g. Gewichtsverlust nach dem Versuch = 0·2410 g. Barometerstand = 741 mm. Lufttemperatur = 17°.

Zeit in Minuten	Volum cm³ CO_2	Geschwindigkeit J	$\lambda_2 = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}$
0	6·4	—	—
20	12·7	0·420	—
40	22·45	0·537	—
60	33·7	0·566	—
80	44·4	0·502	—
100	53·4	0·419	0·00470
140	68·73	0·329	0·00489
180	80·42	0·256	0·00475
220	89·57	0·203	0·00461
240	93·4	0·175	0·00453
300	102·74	0·170	0·00433
340	108·47	0·138	0·00434
380	113·4	0·106	0·00435
420	117·68	0·106	0·00439
460	121·48	0·093	0·00446
500	124·6	0·075	0·00451
540	127·53	0·060	0·00458
560	128·74	0·064	0·00466
∞	138·7	—	λ_2 = 0·00454

Tabelle 11. Zerfallsgeschwindigkeit des $CdCO_3$ bei 390°. Gewicht des $CdCO_3$ = 1·1697 g. Gewichtsverlust nach dem Versuch = 0·2700 g. Volumina zurückgeführt auf 0° und 760 mm.

Zeit in Minuten	Volum cm³ CO_2	Geschwindigkeit J	$\lambda_2 = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}$
0	3·04	—	—
20	8·12	0·408	—
40	18·93	0·668	—
60	33·53	0·708	—
80	48·64	0·728	—
100	62·27	0·600	—
120	73·03	0·500	0·00733
140	81·92	0·389	0·00718
160	89·24	0·357	0·00700
180	95·77	0·275	0·00695
200	101·23	0·239	0·00684
220	105·40	0·198	0·00664
240	109·53	0·217	0·00658
260	113·60	0·186	0·00662
320	121·45	0·129	0·00635
340	123·75	0·112	0·00635
360	125·90	0·109	0·00640
380	128·02	0·090	0·00647
400	129·63	0·084	0·00649
420	131·35	0·064	0·00661
440	132·23	0·045	0·00650
∞	140·84	—	λ_2 = 0·00679

Tabelle 12. Zerfallsgeschwindigkeit des $CdCO_3$ bei 392°. Gewicht des $CdCO_3$ = 0·8900 g. Gewichtsverlust nach dem Versuch = 0·1894 g. Barometerstand = 755 mm. Lufttemperatur = 16·5°.

Zeit in Minuten	Volum cm^3 CO_2	Geschwindigkeit J	$\lambda_2 = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}$
0	0·70	—	—
5	3·95	0·674	—
10	7·44	0·725	—
20	14·63	0·678	0·0139
30	20·99	0·608	0·0141
40	26·70	0·512	0·0143
50	31·20	0·400	0·0140
60	35·04	0·359	0·0138
70	38·40	0·331	0·0136
80	41·42	0·272	0·0135
90	44·00	0·232	0·0135
100	46·37	0·244	0·0135
120	50·83	0·197	0·0138
140	54·58	0·178	0·0146
	a = 62·9 (ber.)	—	λ_2 = 0·0139

Tabelle 13.

Zusammenstellung der Geschwindigkeitskonstanten der Umwandlung (λ_1) und der Dissoziation (λ_2) des $CdCO_3$.

Temperatur in Grad	Induktionsperiode in Min.	λ_2	λ_1
376	350	0·00103	0·00612
386	105	0·00518	0·0158
388	55	0·00651 [1]	0·0391
390	65	0·00679	0·0293
392	10	0·0139	0·0220 [2]

Wir ersehen aus der Zusammenstellung der Zahlenwerte für λ_1 in der Tabelle 13, dass auch die Geschwindigkeitskonstante der ersten Stufe der Reaktion mit der Temperatur stark wächst. Legen wir der Berechnung des Temperaturkoeffizienten der Geschwindigkeit der ersten Reaktion die für 376° und 390° berechneten Werte von λ_1 zugrunde, so erhalten wir: $\frac{\lambda_{t+10}}{\lambda_t} = 3{\cdot}06$.

[1] Graphisch interpoliert.

[2] Bezieht sich auf zusammengepresstes Pulver.

Der Temperaturkoeffizient der ersten Phase der Reaktion ist also grösser als der Temperaturkoeffizient der zweiten Phase, fällt aber immerhin seiner Grössenordnung nach in den normalen Bereich[1]).

6. Versuch mit zusammengepresstem Cadmiumkarbonat.

Um den Einfluss der freien Oberfläche des Karbonats auf seine Zerfallsgeschwindigkeit zu untersuchen, haben wir das Pulver in einer Pastillenpresse zu einem Zylinder zusammengepresst und zu einem kinetischen Versuch verwendet, welcher bei 395° ausgeführt wurde (vgl. Tabelle 14). Die Resultate schliessen sich vollkommen denjenigen an, welche mit ungepresstem pulvrigen Cadmiumkarbonat erhalten wurden. Die Geschwindigkeitskonstante der Dissoziation beträgt 0·0288 und schliesst sich ihrer Grösse nach den früheren Versuchen vollständig an, welche mit ungepresstem Pulver ausgeführt waren (vgl. auch Tabelle 13). Wir dürfen daraus schliessen, dass die Zersetzung fester Stoffe von ihrer freien Oberfläche unabhängig ist und in ihrer ganzen Masse gleichmässig stattfindet, ebenso wie die Reaktionen in gasförmigen und in flüssigen homogenen Phasen.

Tabelle 14. Zerfallsgeschwindigkeit des gepressten $CdCO_3$ bei 395°. Gewicht des $CdCO_3 = 0{\cdot}7892$ g. Gewichtsverlust nach dem Versuch $= 0{\cdot}1970$ g. Volumina auf 0° und 760 mm zurückgeführt.

Zeit in Minuten	Volum cm^3 CO_2	Geschwindigkeit J	$\lambda_2 = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}$
0	5·20	—	—
5	7·70	0·646	—
10	11·46	0·812	—
20	20·76	1·020	—
30	31·90	1·190	—
40	44·35	1·272	—
50	56·92	1·230	—
60	68·70	1·109	0·0264
70	78·62	1·003	0·0278
80	86·82	0·589	0·0295
90	92·68	0·504	0·0304
100	96·80	0·316	0·0306
110	99·12	0·177	0·0294
120	100·40	0·076	0·0275
∞	107·8	—	$\lambda_2 = 0{\cdot}0288$

[1]) J. H. van 't Hoff, Vorlesungen über theoretische und physikalische Chemie Bd. 1, S. 225. Braunschweig 1898.

7. Zusammenfassung.

Der Prozess des Zerfalls des Cadmiumkarbonats weist eine Periode der Induktion auf, deren Dauer mit der Temperatur abnimmt.

Der Verlauf des Zerfalls lässt sich in zwei Teilprozesse zerlegen, von denen der eine in einer Umwandlung, der zweite in der Dissoziation des Cadmiumkarbonats besteht.

Der Verlauf der Dissoziation des Cadmiumkarbonats lässt sich durch eine Reaktionsgleichung erster Ordnung ausdrücken, deren Konstante bei einer Temperaturerhöhung um 10° sich verdoppelt.

Der Reaktionsverlauf ist im festen Karbonat unabhängig von der Oberfläche.

Riga, Physikalisch-chemisches Laboratorium der Universität Lettlands.

Über den Dampfdruck von Ozon bei sehr tiefen Temperaturen.

Von

Anna Lise Spangenberg.

(Mit 6 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 9. 1. 26.)

Die Dampfdruckmessungen von Riesenfeld und Beja[1]) erstreckten sich über ein Temperaturbereich von — 169° bis — 108·5°. Über den Verlauf der Dampfdruckkurve bei der Temperatur der flüssigen Luft bzw. des flüssigen Sauerstoffs lag nur die Extrapolation aus der Bejaschen Dampfdruckkurve und die Goldsteinsche[2]) Messung vor.

In der folgenden Arbeit wurden die Druckmessungen über ein grösseres Temperaturgebiet ausgedehnt, um die chemischen Konstanten des Ozons mit grösserer Sicherheit berechnen zu können.

Die Dampfdruckmessungen wurden 1. nach der Überführungsmethode, 2. nach der statischen Methode vorgenommen.

Beschreibung der Versuchsapparatur.

1. Apparatur zur Reindarstellung des Ozons.

Die Reindarstellung des Ozons fand in der von Riesenfeld und Schwab[3]) angegebenen und auch von Beja[4]) beschriebenen Apparatur statt, nur erwies sich ein Elektrolyseur der von Schwab benutzten Art als ausreichend.

Aus dem Ozonisator gelangte das Ozon an einem Manometer vorbei in ein erstes Kondensationsgefäss. Dort wurde es mit dem Sauerstoff zusammen durch flüssige Luft kondensiert.

Von hier kam es an einem Auslass in die Atmosphäre vorbei in ein zweites Kondensationsgefäss. Dahinter war die Verbindung nach der Hochvakuumpumpe. Diese war durch ein mit Natronkalk gefülltes

[1]) Zeitschr. f. anorg. u. allgem. Chemie **132**, 179 (1923). Im folgenden zitiert als Zeitschr.

[2]) Ber. d. D. Chem. Ges. **36**, 3045 (1903).

[3]) Ber. d. D. Chem. Ges. **55**, 2088 (1922).

[4]) Zeitschr., S. 180.

Rohr vor Ozon geschützt. Die Pumpe war ein Aggregat nach Langmuir-Volmer, als Vorvakuum diente eine Wasserstrahlpumpe. Im günstigsten Fall liess sich ein Vakuum von 0·001 mm erzielen.

Der Druck wurde mit dem verkürzten Manometer *C* (Fig. 1) oder mit einem MacLeod-Manometer *Z*[1]) (Fig. 2) gemessen. Um das Quecksilber im Manometer vor dem Angriff des Ozons zu schützen, wurde das U-Rohr *X* (Fig. 2) mit Natronkalk gefüllt. Das Rohr *Y* (Fig. 2) enthielt P_2O_5 und entfernte jede Spur Wasser aus dem Natronkalk und dem MacLeod-Manometer, wie ein Vergleich der Vakuummessungen vor und nach dem Einschalten des P_2O_5-Rohrs ergab.

Die Verflüssigung des Ozons geschah im strömenden Gas, weil dann die Verflüssigung schneller geht und das Kondensat reicher an Ozon ist als bei ruhendem Gas. Das Gasgemisch trat durch das innere Rohr in den Verflüssiger, der einer Waschflasche glich, ein und durch das äussere aus. Es strömte in die Atmosphäre. Während der Verflüssigung trat kein Ozongeruch auf, ein Zeichen, dass das Ozon restlos verflüssigt wurde. Der im Elektrolyseur erzeugte Überdruck von einigen Zentimetern *Hg* genügte, um das Gas durch die Apparatur zu treiben. Der Verflüssiger wurde in ein verkupfertes Dewargefäss mit flüssiger Luft getaucht. Die Verflüssigung des Ozons fand nicht an der tiefsten Stelle des Kondensationsrohrs statt, sondern ziemlich dicht unter der Oberfläche der flüssigen Luft. Von dort floss bei zunehmender Flüssigkeitsmenge das Ozon nach unten. Ein kleiner Teil blieb stets an den Wänden hängen.

Wenn sich genügende Mengen des Ozon—Sauerstoffgemisches verflüssigt hatten, wurde der Apparat gegen die Atmosphäre geschlossen und zunächst mit der Wasserstrahlpumpe, dann mit der Hochvakuumpumpe der Sauerstoff abgesaugt. Wenn der Druck praktisch Null geworden war und sich die Flüssigkeitsmenge nicht mehr verminderte, war ein Ozon—Sauerstoffgemisch entstanden, das ungefähr 70% Ozon enthielt[2]).

Dieses Gemisch wurde in folgender Weise durch fraktionierte Destillation vom Sauerstoff befreit. Es wurde zunächst, während die Pumpe in Tätigkeit war, in das zweite Kondensationsgefäss hinein destilliert. Dieses bestand aus einem senkrecht nach unten führenden Rohr, das von einem Schlangenrohr umgeben war. Das Gasgemisch trat durch das Schlangenrohr ein und durch das gerade Rohr wieder aus. Auch die Destillation geht schneller und befreit das Ozon von den letzten Spuren Sauerstoff, wenn sie im strömenden Gas vor sich geht.

[1]) Abgekürzte Form, angefertigt von Hanff & Buest, Berlin.

[2]) Ber. d. D. Chem. Ges. **55**, 2091 (1922).

Dann wurde die Pumpe abgeschaltet und das reine Ozon im Hochvakuum in das Kondensationsrohr B (Fig. 1) hineindestilliert. Während dieser Destillation musste das Manometer C (Fig. 1) abgeschaltet werden, da es von einer Natronkalkschicht geschützt wurde, und der dort durch den Zerfall des Ozons entstehende Sauerstoff die Hauptmenge des Ozons wieder verunreinigt hätte.

Zum Fetten der Hähne wurde Hahnfett nach Goetze (Leipzig) und gelegentlich ein Gemisch von Vaseline und Paraffin verwendet. Beide sind praktisch dampfdruckfrei, so dass sich ein gutes Vakuum erreichen liess und werden von Ozon nur sehr wenig angegriffen.

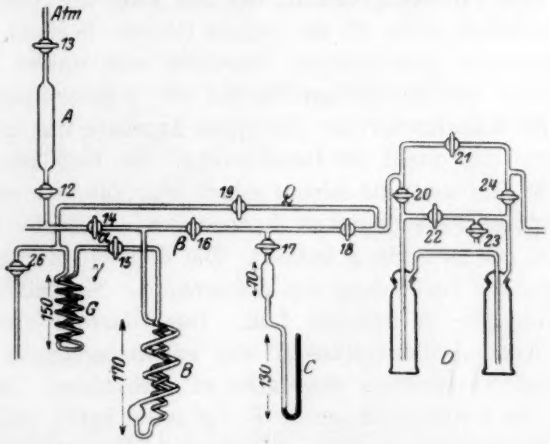


Fig. 1.

2. Die Überführungsapparatur.

Das Kondensationsrohr B bestand für diese Versuche aus zwei Schlangenrohren, einem eng gewundenen inneren und einem weit gewundenen äusseren. Beide Röhren vereinigten sich am unteren Ende in einer Kapillaren, die sich in eine Kugel fortsetzte, welche zum äusseren Schlangenrohr führte. Das Ozon wurde durch das äussere Schlangenrohr in die Kapillare hineindestilliert, während der Wasserstoff durch das innere Schlangenrohr eintrat. Dieses hatte vor allem den Zweck, den Wasserstoff vorzukühlen, ehe er mit dem Ozon in Berührung kam. Da der Wasserstoff durch das Ozon hindurchperlen musste, konnte er sich ganz mit Ozondampf sättigen. Die Kugel sollte verhindern, dass der Wasserstoff das Ozon in dem äusseren Schlangenrohr in die Höhe drückte.

Der verwendete Wasserstoff bzw. Stickstoff wurde einer Stahl-

flasche entnommen. Er durchströmte zunächst einen mit *Pt*-Asbest beschickten Ofen, der auf etwa 300° erhitzt wurde, um im Wasserstoff enthaltenen Sauerstoff zu entfernen. Das entstandene Wasser konnte in ein senkrecht nach unten angebrachtes Röhrchen abfliessen. Für die Versuche mit Stickstoff enthielt der Ofen blankes Kupferdrahtnetz und wurde auf etwa 400° erhitzt, um den im Stickstoff vorhandenen Sauerstoff zu binden. Nun wurde das Gas in einen mit Wasser gefüllten Gasometer geleitet, der nach Beendigung des Versuchs die entnommene Menge Wasserstoff abzulesen gestattete. Dann ging es an einem offenen Manometer vorbei durch einen mit Wasser gefüllten Strömungsmesser und durch eine Trockenapparatur, die aus zwei mit $CaCl_2$ und zwei mit P_2O_5 gefüllten, etwa 25 cm langen Röhren bestand. In diesem Teil der Apparatur herrschte ein Überdruck von einigen Zentimetern *Hg*, herrührend von der Höhendifferenz der Wasserspiegel im Gasometer und im Wasserreservoir. Bei einer Kapillare war die Drosselung des Gasstroms und damit der Drucksprung. Die Kapillare war 10 cm lang und 0·28 mm weit; sie reichte jedoch nicht hin, um eine genügend kleine Strömungsgeschwindigkeit herzustellen. Deshalb wurde auch der Hahn *26* zur Drosselung benutzt. Die doppelte Kupferschlange *G* (Fig. 1) diente zur Vorkühlung des Wasserstoffs. Sie befand sich während der Versuche in flüssiger Luft. Das Glasrohr zwischen Vorkühler und Kondensationsgefäss *B* war mit Asbestpapier umwickelt, um eine Wiedererwärmung des Gases zu verhindern. Nachdem der Wasserstoff das Kondensationsrohr *B* verlassen hatte, strömte er am verkürzten Manometer *C* vorbei bei richtiger Hahnstellung durch die beiden mit je 20 cm^3 2%iger *KJ*-Lösung beschickten Waschflaschen *D* (Fig. 1), wo das Ozon herausgenommen wurde.

Aus den Waschflaschen wurde der Wasserstoff durch ein Natronkalkrohr und eine Pufferflasche von fünf Liter Inhalt in die Wasserstrahlpumpe gesogen.

Ehe sich ein gleichmässiger Strömungszustand eingestellt hatte, oder während der Inhalt der Waschflaschen titriert wurde, konnte das Gasgemisch an den Waschflaschen vorbei mittels Hahn *21* in die Pumpe geleitet werden. Ausserdem war noch ein Kurzschluss *Q* (Fig. 1) angebracht, der die Einstellung des Wasserstoffstroms erlaubte, ohne das Kondensationsrohr *B* zu benutzen.

3. Die Apparatur zur statischen Druckmessung.

Hier hatte das Kondensationsrohr *V* (Fig. 2) eine etwas andere Form. Es bestand aus einem 27 cm langen und 3 cm weiten Glas-

rohr. Die Dimensionen wurden so gewählt, da bei einem Druck von 0·01 mm die freie Weglänge der Moleküle in der Grössenordnung von 10 mm ist, also mit den Dimensionen des Gefässes bei Verwendung gewöhnlicher Röhren kommensurabel wird. Bei diesen würde der Knudsen-Effekt[1]) auftreten.

In das weite Rohr wurden zwei enge Röhren bis fast auf den Boden eingeführt. Die eine diente zum Hineindestillieren des Ozons (vom Hahn *14* her), die andere zum Einleiten des Wasserstoffs. Ein drittes Rohr setzte am oberen Ende des Gefässes an und führte zum Paraffinölmanometer *W* (Fig. 2).

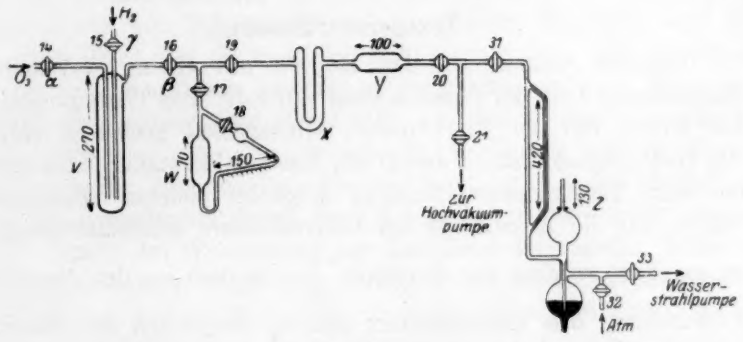


Fig. 2.

Um den Dampfdruck der Manometerflüssigkeit zu erniedrigen, wurde in folgender Weise verfahren:

Zunächst wurde das Öl 6 Stunden bei 100° mit der Wasserstrahlpumpe abgepumpt, also unter einem Druck von 15 bis 20 mm gehalten. Hierbei gehen alle leichter siedenden Bestandteile weg. Dann wurde das Öl in das Manometer gefüllt. Da Paraffinöl sehr grosse Mengen Luft aufzunehmen vermag, musste diese nun durch Abpumpen im Hochvakuum entfernt werden. Nach 18stündigem Pumpen bei Zimmertemperatur und 10stündigem Pumpen bei 80° war jede Spur Luft verschwunden, was sich dadurch zeigte, dass der Meniskus konstant blieb, wenn Hahn *18* geschlossen wurde.

Das Manometer war so gebaut, dass man 0·01 mm *Hg* genau und 0·001 mm noch schätzungsweise ablesen konnte.

Da das Öl eine benetzende Flüssigkeit ist, musste das Vakuum an beide Schenkel zugleich angelegt werden können, um die Nullstellung

[1]) Nernst, Theor. Chemie, 8.—10. Aufl., Stuttgart 1921, S. 220—221.

nach einer Messung wieder zu erreichen. Zu diesem Zweck war Hahn *18* angebracht.

Der gerade Schenkel musste im Vergleich zu dem schrägen Schenkel sehr weit sein, damit die Höhenänderung darin zu vernachlässigen war. Daher wurde zu dem geraden Schenkel ein etwa 3 cm weites Glasrohr verwendet, während der schräge Schenkel nur 0·5 cm lichte Weite hatte. Hinter diesen Schenkel wurde eine Milchglasskala gekittet, die von hinten beleuchtet wurde. Die Beobachtung geschah mit einem Fernrohr, so dass es möglich war, die Tausendstel mm *Hg*-Druck noch mit grosser Sicherheit zu schätzen.

Temperaturmessung.

Dieselbe geschah wie bei Beja[1]) mit einem *Pt*-Widerstandsthermometer nach der Potentialabfallmethode. Das Thermometer wurde mit einem von der Phys.-techn. Reichsanstalt geeichten verglichen. Als Vergleichswiderstand diente ein Kastenwiderstand. Es wurde stets ein dem Thermometerwiderstand möglichst gleicher Widerstand gezogen, um die Ausschläge des Millivoltmeters möglichst gleich gross zu machen, so dass der Quotient $\frac{e_{Th}}{e_N}$, in dem e_{Th} den Ausschlag bei Einschaltung des Thermometers und e_N denjenigen bei Einschaltung des Vergleichswiderstands angibt, möglichst nahe gleich 1 wurde.

Der Thermometer wurde neben dem Kondensationsrohr *B* bzw. *V* angebracht.

Beschreibung der Versuche.

1. Überführung.

Zur Messung des Dampfdrucks wurde Wasserstoff durch das flüssige Ozon hindurchgeleitet. Bei Vorversuchen hatte sich gezeigt, dass er als Gas bei der Temperatur der flüssigen Luft nicht mit Ozon reagiert. Da sein Siedepunkt erheblich tiefer liegt, lag keine Gefahr der Kondensation vor.

Es wurden auch Versuche mit Stickstoff gemacht, während aussen mit flüssigem Sauerstoff gekühlt wurde. Bei etwa 20 mm Druck liegt der Siedepunkt des Stickstoffs unterhalb 80° abs., so dass Kondensation nicht zu befürchten war. Es zeigte sich aber, dass sich etwas Stickstoff im Ozon gelöst haben musste, da beim Abpumpen des Ozons ein lebhaftes Aufschäumen beobachtet wurde.

---

[1]) Zeitschr., S. 188.

Der Druck des Wasserstoffs während des Versuchs wurde am Manometer *C*, sein Volumen am Gasometer abgelesen. Das Volumen des Ozondampfs ergab sich aus der Titration.

Die Versuche gingen in folgender Weise vor sich:

Der ganze Apparat wurde mit Wasserstoff gefüllt. Hierzu wurde der Kurzschluss *Q* benutzt. Währenddessen wurde das reine Ozon in das Schlangenrohr *B* hineindestilliert und im Hochvakuum gehalten. Das Manometer *C* zeigte das Wasserstrahlvakuum an. Das Gas wurde durch Hahn *21* hindurchgesaugt. Nachdem die beiden Waschflaschen mit je 20 cm^3 2%iger *KJ*-Lösung beschickt und evakuiert waren, wurde am Strömungsmesser mit Hilfe des Hahns *26* eine Strömungsgeschwindigkeit von 200 bis 300 cm^3 pro Stunde hergestellt und der Wasserstoff durch das Ozon geleitet. Es konnte dann jede hindurchperlende Wasserstoffblase deutlich unterschieden werden. Wenn der Gasstrom gleichmässig und der Druck am Manometer *C* annähernd konstant geworden waren, wurde Hahn *21* geschlossen und die Waschflaschen wurden eingeschaltet, so dass nun der mit Ozondampf beladene Wasserstoffstrom durch die *KJ*-Lösung hindurch gehen musste. Zugleich wurde der Wasserstand am Gasometer festgestellt. Während des Versuchs wurden in gleichen Zeitabständen das offene Manometer, die Temperatur und das Manometer *C*, dieses mit einem Kathetometer, abgelesen. Die Genauigkeit dieser Ablesung betrug 0·1 mm. Das Manometer *C* gab den Gesamtdruck des Gasgemischs an, an dem das Ozon, seinem Partialdruck entsprechend, beteiligt war. Das offene Manometer zeigte den Überdruck des Wasserstoffs an. Er musste gemessen werden, um das abgelesene Wasserstoffvolumen auf Normalbedingungen zu reduzieren. Wenn in den Waschflaschen eine zur Titration hinreichende Jodmenge abgeschieden war, wurde der Versuch unterbrochen und das Jod mit $^1/_{100}$ norm. $Na_2S_2O_3$-Lösung titriert.

2. Statische Dampfdruckmessung.

Ein Versuch, den Dampfdruck des Ozons mit dem Mac Leod-Manometer zu bestimmen, misslang, denn es war hierzu erforderlich, zur Zerstörung des Ozons vor das Manometer ein Natronkalkrohr zu schalten. Der daran gebildete Sauerstoff diffundierte bei den geringen Drucken so schnell, dass sich kein Sauerstoffpuffer ausbildete, sondern der Druck über den Dampfdruck des Ozons hinaus langsam anstieg. Wenn der Versuch lange genug fortgeführt worden wäre, hätte der Druck den des flüssigen Sauerstoffs erreicht. Da diese Versuche er-

gebnislos verliefen, wurde darauf die statische Dampfdruckmessung mit dem Paraffinölmanometer vorgenommen.

Zu Beginn jedes Versuchs wurde zuerst Kondensationsrohr V, in dem sich das Ozon befand, dann das Manometer W (Hahn *18* geöffnet), dann wurden beide zusammen ausgepumpt, bis das Mac Leod-Manometer bei wirkender Pumpe einen Druck $< 0{\cdot}001$ mm anzeigte. Hierauf wurden Hahn *16*, *19* und *18* geschlossen, so dass die Pumpe abgeschaltet war, Kondensationsrohr und Manometer getrennt waren und das Manometer als geschlossenes Manometer wirkte. Der Meniskus blieb jetzt auf dem Nullpunkt stehen. Nachdem er 3 bis 4 Minuten konstant geblieben war, wurde die Verbindung mit dem Kondensationsrohr V hergestellt und der Stand des Meniskus von Minute zu Minute abgelesen, bis er etwa 3 Minuten konstant war, was nach ungefähr 10 Minuten der Fall war. Darauf wurde Hahn *16* wieder geschlossen und zuerst das Manometer allein, dann das Kondensationsrohr allein je 5 Minuten ausgepumpt.

Darauf wurde ein Überführungsversuch mit Wasserstoff gemacht, um eine etwaige Einwirkung des Wasserstoffs auf den Dampfdruck festzustellen. Leider war das Einführungsrohr für den Wasserstoff etwas ungünstig angebracht, da es nicht in das Ozon eintauchte und infolgedessen eine völlige Sättigung des Gases mit Ozondampf nicht eintrat. Die Strömungsgeschwindigkeit betrug 150 bis 250 cm^3 pro Stunde.

Nachdem die Überführungsversuche mit Wasserstoff beendet waren, wurde von neuem der Dampfdruck des Ozons gemessen und dann das Ozon vorsichtshalber scharf abgepumpt, indem das Kondensationsrohr 1 Stunde mit der Volmerpumpe verbunden und etwa 2 cm über die flüssige Luft gestellt wurde. Danach war anzunehmen, dass man wieder reines Ozon vor sich hatte. Nachdem das Kondensationsrohr wieder in die flüssige Luft eingetaucht worden war, wurden Überführungsversuche mit Stickstoff gemacht und danach wurde der Druck gemessen, um die Einwirkung des Stickstoffs auf den Dampfdruck zu bestimmen. Es zeigte sich, dass sich wieder etwas Stickstoff im Ozon gelöst hatte, der beim Abpumpen unter Aufschäumen des Ozons herausging.

Ergebnisse.

1. Ergebnisse der Überführungsversuche.

a) Mit Wasserstoff.

Das Volumen des Wasserstoffs wurde am Gasometer abgelesen. Diese Werte sind in der Tabelle der Versuchsdaten in Spalte 2 verzeichnet. Dieses Volumen wurde auf Normalbedingungen reduziert.

Alle für die Reduktion notwendigen Zahlen mit Ausnahme der Wassertension stehen in der Tabelle 1, Spalte 3 bis 5.

Das Volumen des übergeführten Ozondampfs unter Normalbedingungen wurde durch Titration bestimmt. Die Bürette erlaubte 0·01 cm³ genau abzulesen. Es wurde zur Titration eine nahezu $^1/_{100}$ norm. $Na_2S_2O_3$-Lösung verwendet, deren Faktor 0·7670 war, so dass 1 cm³ der Lösung 0·086 cm³ gasförmigem Ozon unter Normalbedingungen entsprach. Die bei den Versuchen angewendeten Kubikzentimeter $Na_2S_2O_3$-Lösung sind in Tabelle 1, Spalte 6 angegeben. Die Versuche sind nach steigender Temperatur angeordnet.

Tabelle 1.

Nr.	H_2 cm³	Temperatur °C		Überdruck des H_2 in mm Hg	Barometerstand	$Na_2S_2O_3$ cm³
		Luft	Wasser			
1a	359·6	21·75	21	31·5	753·5	1·74
2a	368·1	22	21	26·7	753·5	2·33
2b	147·7	21	21	31·7	753·0	0·90
3a	138·5	22·5	21	32·2	746·3	1·37
3b	96·9	23	21	30·2	746·3	0·61
3c	123·1	23	21	29·2	746·3	0·76
4a	152·5	19	21	29·8	751·2	2·56
4b	151·4	22·5	21	33·0	751·3	0·34
5a	173·1	22·3	21	30·7	769·0	2·03
5b	199·2	24·3	21	28·1	769·0	1·67
5c	200·8	24·3	21	24·8	769·0	1·00
6a	129·2	21	20	31·1	763·2	1·17
6b	189·2	20·5	20	26·2	763·0	1·42
6c	177·0	20	20	31·3	763·0	2·15
6d	194·6	24·5	20	28·2	763·0	2·01
7a	183·9	22	20	30·2	758·5	4·41
7b	144·6	22	20	26·7	758·5	3·98
7c	139·4	21	20	31·0	757·5	3·74
7d	165·9	21	20	29·1	756·9	4·46
8a	140·0	22	20	30·2	770·8	7·41
8b	144·8	22	20	24·3	769·5	4·24
8c	91·5	22	20	28·8	769·5	4·67

In Tabelle 2 finden wir die Versuchsergebnisse. Spalte 2 zeigt die reduzierten Volumina des Wasserstoffs. In Spalte 3 sind die aus den verbrauchten Kubikzentimetern $Na_2S_2O_3$ berechneten Normalvolumina des Ozondampfs verzeichnet.

Die Werte der Volumenprozente der Spalte 4 sind berechnet aus dem Verhältnis der Kubikzentimeter Ozon zur Summe der Kubikzentimeter H_2 (Spalte 2) und der Kubikzentimeter O_3 (Spalte 3). Der Gesamtdruck p $(H_2 + O_3)$ wurde mittels Kathetometer am Manometer C abgelesen. Die gefundenen Werte finden sich in Spalte 5. Die daraus berechneten Ozondrucke in Millimeter Hg stehen in Spalte 6.

Tabelle 2.

Nr.	H_2 reduziert cm³	O_3-Gas cm³	Volumprozent O_3	p ($H_2 + O_3$) mm Hg	p O_3 mm Hg
1a	335·9	0·1495	0·0445	15·4	0·00685
2a	341·4	0·2002	0·0586	15·9	0·00932
2b	138·3	0·0773	0·0559	14·5	0·00810
3a	128·0	0·1177	0·0919	15·2	0·01396
3b	89·1	0·0524	0·0588	14·6	0·00858
3c	113·1	0·0653	0·0577	16·2	0·00935
4a	143·0	0·2199	0·1536	14·6	0·02242
4b	140·9	0·0292	0·0206	14·6	0·00301
5a	164·5	0·1744	0·1059	17·4	0·01843
5b	187·4	0·1435	0·0765	17·2	0·01316
5c	188·1	0·0859	0·0454	18·3	0·00831
6a	122·6	0·1005	0·0819	17·3	0·01417
6b	178·7	0·1220	0·0682	16·6	0·01132
6c	168·6	0·1847	0·1094	16·5	0·01805
6d	182·0	0·1727	0·0948	17·8	0·01687
7a	172·7	0·3789	0·2189	18·2	0·03984
7b	135·2	0·3419	0·2522	17·5	0·04414
7c	131·3	0·3213	0·2443	17·4	0·04251
7d	155·8	0·3831	0·2453	17·1	0·04195
8a	133·6	0·6366	0·4742	20·3	0·09579
8b	136·9	0·3642	0·2654	22·2	0·05891
8c	87·0	0·4012	0·4590	18·1	0·08308

In Tabelle 3 finden sich die zu den Dampfdrucken gehörenden Temperaturen. Der Widerstand w_{Th} des Thermometers bestimmt sich aus dem Verhältnis der Voltmeterausschläge und dem Vergleichswiderstand w_N zu $w_{Th} = \frac{e_{Th} \cdot w_N}{e_N}$. Jeder Widerstand entspricht einer bestimmten Temperatur, die nach der a-Regel von Nernst[1]) zu berechnen ist.

a ist eine für das Thermometer charakteristische Konstante, die sich bei gegebener Temperatur berechnen lässt aus $W_1 = \frac{w_{Th}}{w_0} = \frac{5{\cdot}256}{21{\cdot}686}$

Tabelle 3.

Nr.	e_{Th}	e_N	w_N	w_{Th}	T abs.
1	17·2	16·2	4·246	4·508	81·36
2	17·2	16·1	4·246	4·536	81·66
3	14·9	13·7	4·246	4·618	82·53
4	16·1	14·7	4·246	4·650	82·87
5	76·7	84·5	5·126	4·653	82·90
6	54·2	54·5	4·713	4·687	83·26
7	52·2	54·1	5·126	4·946	86·01
8	62·7	60·7	5·126	5·295	89·74

[1]) Siehe Henning, Temperaturmessung, Braunschweig 1915.

und $W_2 = 0.24336$[1]). Es ergibt sich $a = 0.001373$. Die Temperatur wurde mit einem Thermometer mit bekanntem a ermittelt (siehe S. 424), sie betrug T abs. $= 89.35°$.

Die zur Berechnung von w_{Th} nötigen Werte sind in Spalte 2 bis 4 zusammengestellt. Spalte 6 gibt die zu w_{Th} gehörenden Temperaturen.

In Tabelle 4 werden die bei der gleichen Temperatur gemessenen Dampfdrucke zusammengefasst, indem die Mittelwerte gebildet wurden.

Tabelle 4.

Nr.	T abs.	p O_3 mm Hg	log p
1	81.36	0.00686	0.83569 — 3
2	81.66	0.00871	0.94002 — 3
3	82.53	0.01063	0.02653 — 2
4	82.87	0.01272	0.10449 — 2
5	82.90	0.01330	0.12385 — 2
6	83.26	0.01519	0.18156 — 2
7	86.01	0.04211	0.62439 — 2
8	89.74	0.07926	0.89905 — 2

b) Mit Stickstoff.

Es wurde nur eine Messung gemacht, während mit flüssigem Sauerstoff gekühlt wurde.

Die Versuchsdaten waren folgende:

Angewandte cm³ N_2 . . .	99.5	Überdruck des N_2 . .	26.4 mm Hg
Temperatur der Luft . . .	19° C	Barometerstand . . .	754.0 mm Hg
Temperatur des Wassers . .	22° C	Angewandte cm³ $Na_2S_2O_3$	4.16

Daraus berechnen sich die Versuchsergebnisse:

Reduzierte cm³ N_2	93.1	Volumprozent Ozon . .	0.3824
Ozongas cm³	0.3574	Gesamtdruck ($N_2 + O_3$)	17.7 mm Hg
		Ozondruck . .	0.06768 mm Hg.

Die dazu gehörige Temperatur ergibt sich aus:

$e_{Th} = 56.1$ Skalenteile $\quad w_N = 5.314$ Ohm
$e_N = 58.1$ „ $\quad w_{Th} = 5.132$ „
zu T abs. $= 87.98°$.

2. Ergebnisse der statischen Druckmessung.

a) mit reinem Ozon,

b) nachdem etwa 1 Liter Wasserstoff über das Ozon geleitet worden war,

c) nachdem der gleiche Versuch mit 1 Liter Stickstoff gemacht worden war.

[1]) Eine Tabelle der W_2-Werte eines Vergleichsthermometers für ein grosses Temperaturgebiet findet sich in Henning, Temperaturmessung, S. 37.

In Tabelle 5 sind die zu a, b und c gehörigen Messreihen zusammengestellt. Es wurde von Minute zu Minute beobachtet.

Tabelle 5.

Min.	a			b	c		
	Öl mm	Öl mm	Öl mm	Öl mm	Öl mm	Öl mm	Öl mm
Anfang	4·0	4·4	4·1	4·4	5·6	5·5	5·9
1	12·2	12·8	12·4	12·2	12·7	12·7	14·6
2	12·9	13·3	13·1	12·8	13·5	13·0	15·1
3	13·0	13·4	13·2	12·9	13·8	13·2	15·3
4	13·0	13·5	13·2	13·0	13·9	13·3	15·4
5	13·1	13·5	13·3	13·2	14·0	13·4	15·5
6	13·1	13·6	13·4	13·3	14·2	13·5	15·6
7	13·2	13·7	13·5	13·4	14·3	13·7	15·7
8	13·4	13·8	13·6	13·5	14·4	13·8	15·8
9	13·4	13·9	13·7	13·5	14·5	13·8	15·8
10	13·4	13·9	13·7	13·5	14·5	13·8	15·8
Druck	9·4	9·5	9·6	9·1	8·9	8·3	9·9
Mittelwert		9·5		9·1		9·0	

Zur Umrechnung der mm Öl auf mm *Hg* muss man das spez. Gewicht s des Öls und den Neigungswinkel α des schrägen Schenkels gegen die Horizontale kennen. Das spez. Gewicht des Paraffinöls ist $s = 0{\cdot}8546$.

Der Winkel α wurde zu 8° 32′ bestimmt.

Unter Benutzung dieser Werte ist

$$1 \text{ mm Öl} = \frac{0{\cdot}8546 \cdot 0{\cdot}14839}{13{\cdot}552} = 0{\cdot}00936 \text{ mm } Hg.$$

Dann ergeben sich bei den drei Messungen die Drucke in mm *Hg*, die in Tabelle 6 verzeichnet sind. Zugleich wurde die zugehörige Temperatur angegeben.

Tabelle 6

Nr.	p mm Öl (Mittelwert)	p mm *Hg*	e_{Th}	e_N	w_N	w_{Th}	T abs.
a	9·5	0·0889	61·1	61·1	5·314	5·314	89·94
b	9·1	0·0852					
c	9·0	0·0842					

Zwischen den statischen Messungen wurden zwei Überführungsversuche, nämlich 1a und 1b mit Wasserstoff und 2a mit Stickstoff gemacht.

Die Versuchsdaten sind in Tabelle 7 angegeben.

Tabelle 7

Nr.	H_2 bzw. N_2 cm³	Temperatur °C		Überdruck des H_2 bzw. N_2 mm *Hg*	Barometerstand mm *Hg*	$Na_2S_2O_3$ cm³
		Luft	Wasser			
1 a	256·9	29	28	27·9	766·0	8·96
1 b	126·9	29	28	23·6	766·0	3·20
2 a	376·8	29	28	28·8	766·0	11·87

Die Versuchsergebnisse finden sich in Tabelle 8. Die Temperatur war die gleiche wie bei den statischen Messungen.

Tabelle 8

Nr.	H_2 bzw. N_2 reduz. cm³	O_3-Gas cm³	Volumprozent O_3	p $(H_2 + O_3)$ bzw. $p(N_2 + O_3)$ mm *Hg*	p O_3 mm *Hg*
1 a	233·6	0·7697	0·3284	25·5	0·08375
1 b	114·9	0·2749	0·2388	23·3	0·05561
					Mittel: 0·06968
2 a	343·5	1·0197	0·2960	21·0	0·06215

In Tabelle 9 sind die drei statischen Messungen und die dazwischen vorgenommenen Überführungsmessungen zusammengestellt, und zwar in der Reihenfolge, in der die Versuche angestellt worden sind.

Tabelle 9

Nr.	Art des Versuchs	p mm Öl	p mm *Hg*	T abs.
1	Statische Messung an reinem Ozon (Mittelwert)	9·5	0·0889	89·94
2	Überführung mit H_2	—	0·0697	89·94
3	Statische Messung nach der Überführung mit H_2	9·1	0·0852	89·94
4	Überführung mit N_2	—	0·0622	89·94
5	Statische Messung nach der Überführung mit N_2	9·0	0·0842	89·94

Von den drei auf statischem Wege gewonnenen Dampfdrucken ist der zuerst gemessene am höchsten, die nach Durchleiten von Wasserstoff und Stickstoff gefundenen liegen etwas niedriger. Der Unterschied ist aber so klein, dass man nicht mit Sicherheit sagen kann, ob er nicht innerhalb der Fehlergrenzen liegt. Immerhin ist es nach diesen Messungen möglich, dass der Dampfdruck des Ozons durch Auflösung

von Wasserstoff und Stickstoff etwas verringert wird, und zwar durch Auflösung von Stickstoff in höherem Grade als von Wasserstoff, was mit der beobachteten grösseren Löslichkeit des Stickstoffs im Einklang stehen würde.

Dass die durch Überführung gemessenen Werte zu klein sind, erklärt sich aus der bereits oben erwähnten ungünstigen Anordnung des Gaseinleitungsrohres.

Auswertung der Ergebnisse.

Es wurde zunächst eine rein empirische Gleichung gesucht, die die gefundenen Werte für die Dampfdrucke zu berechnen gestattet.

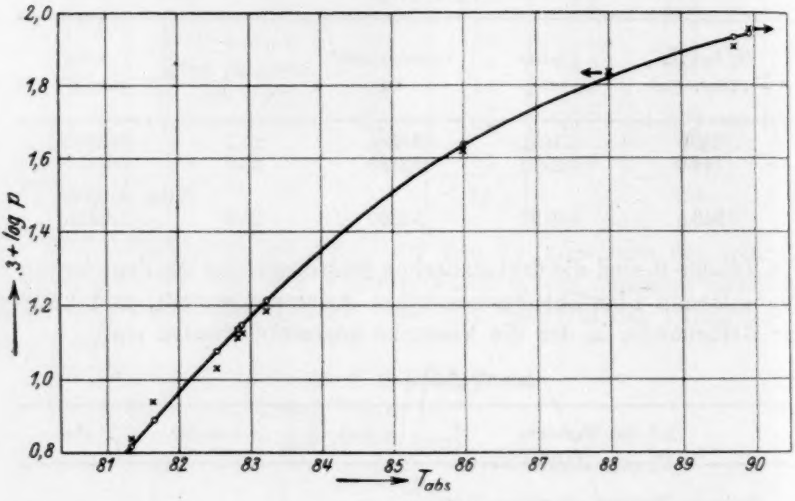


Fig. 3.

Diese lautet:

$$\log p = -\frac{69198}{T} + 1{\cdot}75 \log T - 0{\cdot}8239\, T + 146{\cdot}56. \quad (1)$$

In Fig. 3 ist die dieser Formel entsprechende Kurve eingezeichnet. Die gefundenen Punkte sind in derselben mit Kreuzen markiert. Bis auf die mit Pfeilen gekennzeichneten Punkte sind alle durch Überführung mit Wasserstoff gemessen. Der mit nach links gerichtetem Pfeil versehene Punkt wurde durch Überführung mit Stickstoff, der mit nach rechts gerichtetem Pfeil versehene durch statische Messung gefunden.

In Tabelle 10 sind die für die gefundenen Temperaturen T berechneten Dampfdrucke und die gefundenen Werte zusammengestellt. Spalte 3, Nr. 1—7 und Nr. 9 sind Tabelle 4, Nr. 10 Tabelle 6 entnommen. Nr. 8 wurde durch Stickstoffüberführung gewonnen.

Tabelle 10

Nr.	T abs.	p gef. mm Hg	p ber. mm Hg	p gef. $-$ p ber.	Differenz in %
1	81·36	0·00686	0·00658	+0·00028	+ 4·1
2	81·66	0·00871	0·00771	+0·00100	+11·5
3	82·53	0·01063	0·01178	−0·00115	−10·8
4	82·87	0·01272	0·01375	−0·00103	− 8·1
5	82·90	0·01330	0·01395	−0·00065	− 4·9
6	83·24	0·01519	0·01616	−0·00097	− 6·4
7	86·01	0·04211	0·04251	−0·00040	− 0·95
8	87·98 ←	0·06768	0·06668	+0·00100	+ 1·5
9	89·74	0·07926	0·08531	−0·00604	− 7·6
10	89·94 →	0·08890	0·08710	+0·00180	+ 2·1

Ich hatte mit der Möglichkeit gerechnet, dass der statisch gemessene Druck nach dem Durchleiten von Wasserstoff und Stickstoff infolge der Löslichkeit dieser Gase in Ozon höher liegen würde. Statt dessen wurde, wie gesagt, eher eine Erniedrigung beobachtet. Ist diese reell, so lässt sich die auf S. 424 mitgeteilte Beobachtung, dass nach den Überführungsversuchen mit Stickstoff beim Abpumpen stets ein Aufschäumen der Flüssigkeit beobachtet wurde, so erklären, dass die Löslichkeit des Stickstoffs in flüssigem Ozon so gross ist, dass die Sättigung jenseits des Minimums der Dampfdruckkurve des Stickstoff-Ozongemischs liegt. Bei Druckerniedrigung geht dann soviel Stickstoff aus der Lösung heraus, dass sich dieses Minimum einstellt. Bei Wasserstoff aber liegt der Sättigungspunkt diesseits des Minimums, so dass ein Aufschäumen nicht eintreten konnte.

Der Vergleich des durch Überführung mit Stickstoff gefundenen Wertes mit den durch Überführung mit Wasserstoff gewonnenen beweist zunächst, dass der gelöste Stickstoff, wenn überhaupt, innerhalb der Fehlergrenzen die gleiche Dampfdruckerniedrigung wie der gelöste Wasserstoff hervorgebracht hat.

Der Vergleich der statischen Messung mit den Überführungsversuchen beweist wieder, dass die Druckänderung innerhalb der Fehlergrenzen liegt.

Formel (1), welche nur in dem verhältnismässig kleinen Gebiet, auf das sich die im vorigen Abschnitt mitgeteilten Messungen erstrecken, gilt, eignet sich natürlich nicht dazu, die Abhängigkeit des Dampfdrucks von der Temperatur über ein grosses Gebiet darzustellen, also etwa die Ergebnisse der Bejaschen[1]) Messungen mit den hier vorliegenden zu vereinigen. Hierzu wählt man am besten die Nernstsche Nähe-

[1]) Zeitschr., S. 194.

rungsgleichung[1]). In dieser wurden die drei Konstanten so gewählt, dass sie sowohl die Bejaschen Messungen als auch den durch diese Arbeit erwiesenen steileren Abfall der Dampfdruckkurve bei tiefen Temperaturen wiedergab. Die Formel

$$\log p = -\frac{\lambda_0}{4{\cdot}571\,T} + 1{\cdot}75\,\log T - \frac{\varepsilon \cdot T}{4{\cdot}571} + C \qquad (2)$$

erfüllt die an sie gestellten Ansprüche, wenn man die Verdampfungswärme bei 0° abs. $\lambda_0 = 3700$, die Konstante $\varepsilon = 0{\cdot}05099$, und die „konventionelle chemische Konstante" $C = 5{\cdot}850$ setzt.

Wird der Druck nicht in Millimetern, sondern in Atmosphären gemessen, so wird $C' = C - \log 760 = 2{\cdot}969$.

Die von Beja aufgestellte Formel ergab bei der Berechnung des Siedepunkts eine Abweichung gegen die von Riesenfeld und Schwab[2]) ausgeführte direkte Messung, und zwar lag der von Beja berechnete

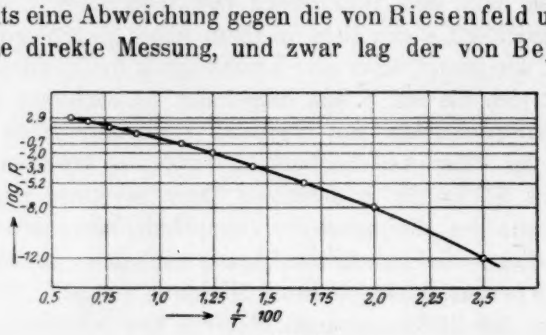


Fig. 4.

Siedepunkt 1·6° zu hoch. Die Formel (2) ergibt für den Siedepunkt ($p = 760$ mm) — 112·3° oder 160·7° abs., während Riesenfeld und Schwab 160·9° abs. gemessen haben.

Die Abweichungen der in dieser Arbeit gefundenen, sowie der von Beja berechneten Werte von dieser Kurve sind in Fig. 4, die die Abhängigkeit des Ozondruckes von der Temperatur zeigt, nicht sichtbar.

Die Werte für die hohen Drucke zeigen eine gute Übereinstimmung mit den von Beja berechneten Dampfdrucken, während die niedrigen Drucke unterhalb der von Beja berechneten Kurve und etwas oberhalb der von uns zwischen 80° und 90° abs. gefundenen Dampfdrucke liegen.

Für den von Goldstein[3]) gemessenen Druck von 0·1 mm berechnet sich eine Temperatur von etwa 87° abs., während Goldstein bei

[1]) Theor. Chemie 8. bis 10. Aufl., Stuttgart 1921, S. 797.
[2]) Ber. d. D. Chem. Ges. **55**, 2098 (1922).
[3]) Loc. cit. S. 3044, 3045.

81° abs. beobachtet hat. Für diese Temperatur ergibt die Berechnung einen Druck von etwa 0·02 mm. Es zeigt sich demnach, dass das von Goldstein untersuchte Ozon nicht rein, sondern stark mit Sauerstoff vermischt war.

Die Verdampfungswärmen sind aus den gefundenen Dampfdruckwerten nach Formel (3)[1]) zu berechnen:

$$\lambda = 4{\cdot}571 \frac{T_1 \cdot T_2}{T_1 - T_2} \log \frac{p_1}{p_2}. \qquad (3)$$

Tabelle 11 gibt die nach dieser Formel aus den berechneten Dampfdrucken sich ergebenden Verdampfungswärmen in Abständen von 10°. Es zeigt sich der Anstieg der Verdampfungswärme mit fallender Temperatur. Durch Extrapolation auf T abs. $= 0°$ ergibt sich der auf S. 434 eingeführte Wert $\lambda_0 = 3700$ cal/Mol.

Tabelle 11.

T abs.	p ber. mm Hg	$4{\cdot}571 \frac{T_1 \cdot T_2}{T_1 - T_2} \log \frac{p_1}{p_2}$
80	0·014895	
90	0·16899	3625·8
100	1·3804	3571·7
110	6·8660	3508·1
120	25·387	3426·5
130	74·559	3336·4
140	182·85	3241·2
150	387·70	3133·3
160	729·80	3013·6
160·7	760·00	2955·0

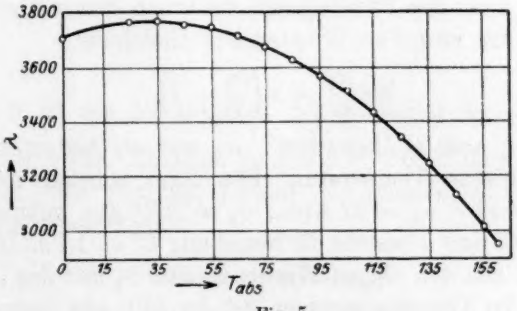


Fig. 5.

Die Werte der Tabelle 11 sind zur graphischen Darstellung (Fig. 5) benutzt worden.

[1]) Nernst, Theor. Chemie, 8. bis 10. Aufl., Stuttgart 1921, S. 68.

Die Werte für die Verdampfungswärmen werden in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur für ein grösseres Temperaturgebiet durch die quadratische Formel

$$\lambda = \lambda_0 + 3{\cdot}5090\,T - 0{\cdot}051166\,T^2 \qquad (4)$$

gut dargestellt.

Im Gebiet der kleinen Drucke, zwischen 0·0569 mm und 119·1 mm fällt, wie auch Beja berechnet hat, die molekulare Verdampfungswärme im Mittel um etwa 9 cal. pro Grad. Daher folgt wieder für die Molekularwärme des flüssigen Ozons in diesem Druckgebiet ein Wert von etwa 18. Die neuen Werte für die Verdampfungswärme liefern also die gleiche Molekularwärme des flüssigen Ozons. Bei höheren Drucken ändert sich infolge der Abweichung des Gases von den Gasgesetzen der Temperaturkoeffizient der Verdampfungswärme.

Die Verdampfungswärme beim Siedepunkt (T abs. $= 160{\cdot}7°$) ist $\lambda_s = 2955$ cal/Mol.

Die empirische Beziehung zwischen λ_s und T_s, die von Nernst[1] gefunden wurde, lautet:

$$\frac{\lambda_s}{T_s} = 9{\cdot}5 \log T_s - 0{\cdot}007\,T_s. \qquad (5)$$

Sie liefert für Ozon den Wert 19·832; nach Gleichung (2) ergibt sich in guter Übereinstimmung der Wert 18·388; die Abweichung beträgt $-7{\cdot}1\,\%$, während Beja eine Abweichung von $-20{\cdot}6\,\%$ berechnete.

Die Bestimmung der chemischen Konstanten C' kann nach Nernst[2] noch auf einem anderen Wege als mittels der Dampfdruckformel geschehen. Man kann den Parallelismus zwischen dieser Konstanten und den a-Werten der van der Waalsschen Gleichung

$$\log \frac{\pi_0}{p} = a\left(\frac{\vartheta_0}{T} - 1\right)$$

zur Berechnung von C' benutzen. π_0 und ϑ_0 bedeuten kritischen Druck bzw. kritische Temperatur. Für Ozon wurden von Riesenfeld und Schwab[3] $\pi_0 = 67$ Atm., $\vartheta_0 = 268°$ abs. gefunden.

Zwischen C' und a besteht die Beziehung $C' = 1{\cdot}1\,a$. In Tabelle 12 finden sich die aus den obigen Werten π_0 und ϑ_0 und den berechneten Dampfdrucken im Temperaturgebiet 90° bis 150° abs. sich ergebenden a-Werte.

---

[1] Loc. cit., S. 313 bis 315.

[2] Loc. cit., S. 799.

[3] Zeitschr. f. Physik **11**, 20 (1922).

Tabelle 12.

T abs.	p mm Hg	$\frac{\vartheta_0}{T} - 1$	$\log \frac{\pi_0}{p}$	a
90	0·16899	1·9778	5·4349	2·7479
100	1·3804	1·6800	4·5667	2·7183
110	6·8660	1·4363	3·8700	2·6943
120	25·387	1·2333	3·3021	2·6775
130	74·559	1·0615	2·8342	2·6699
140	182·85	0·9145	2·4446	2·6738
150	387·70	0·7867	2·1182	2·6926

Daraus ergibt sich $a = 2{\cdot}6992$ und $C' = 2{\cdot}9691$. Dies liefert $C = 2{\cdot}9691 + \log 760 = 5{\cdot}8499$. Beja[1]) fand für C' den nur wenig verschiedenen Wert 2·902.

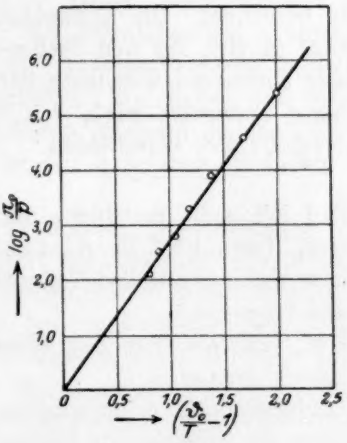


Fig. 6.

In Fig. 6 ist die Abhängigkeit der Funktion $\log \frac{\pi_0}{p}$ von $\frac{\vartheta_0}{T} - 1$ graphisch dargestellt. Zugleich ist die $a = 2{\cdot}6992$ darstellende Gerade eingezeichnet. Sie gibt den Verlauf der Dampfdruckkurve für kleine Drucke befriedigend wieder.

Zusammenfassung.

1. Der Dampfdruck des Ozons wird zwischen $-193°$ und $-183°$ bestimmt und zwar a) mittels Überführung, b) auf statischem Wege. Beide Bestimmungsmethoden liefern übereinstimmende Werte.

[1]) Zeitschr., S. 194.

2. Diese Bestimmungen und die bei höherer Temperatur von Beja gefundenen Werte werden durch die Nernstsche Näherungsformel

$$\log p = -\frac{\lambda_0}{4{\cdot}571\,T} + 1{\cdot}75 \log T - \frac{\varepsilon \cdot T}{4{\cdot}571} + C$$

hinreichend genau wiedergegeben. Wenn der Druck in mm gemessen wird, muss man in der Gleichung setzen:

$$\lambda_0 = 3700, \qquad \varepsilon = 0{\cdot}05099, \qquad C = 5{\cdot}850.$$

Wird der Druck in Atmosphären gemessen, so muss statt C die Konstante $C' = 2{\cdot}969$ in die Gleichung eingeführt werden.

3. Aus der Dampfdruckformel ergibt sich in guter Übereinstimmung mit dem von Riesenfeld und Schwab gefundenen Wert von $-112{\cdot}3°$ der Siedepunkt des Ozons zu $-112{\cdot}5°$.

4. Die Verdampfungswärme des Ozons und ihre Abhängigkeit von der Temperatur wurden berechnet. Die Extrapolation ergibt für den absoluten Nullpunkt 3700 cal/Mol, für den Siedepunkt 2955 cal/Mol.

5. Die konventionelle chemische Konstante des Ozons hat, wenn der Druck in Atmosphären gemessen wird, den Wert 2.97. Sie ist wenig von der des Sauerstoffs (2·8) verschieden.

Zum Schluss möchte ich nicht verfehlen, auch an dieser Stelle meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Riesenfeld, für die Anregung zu dieser Arbeit und die beständige Teilnahme und Förderung meinen aufrichtigen Dank zu sagen.

Auch Herrn Dr. G. M. Schwab, zur Zeit Würzburg, möchte ich für seine Ratschläge bestens danken.

Die für die Temperaturmessung erforderlichen Instrumente sind aus Mitteln der Deutschen Notgemeinschaft beschafft worden, wofür ihr bestens gedankt sei.

Berlin, Physikalisch-Chemisches Institut der Universität.

Die Alkoholyse von Salzen schwacher Basen mit schwachen Säuren in Äthyl- und Methylalkohol und die Dissoziationskonstanten der Basenionen.

Von

Heinrich Goldschmidt und Erling Mathiesen.

(Eingegangen am 12. 1. 26.)

In einer vor vier Jahren veröffentlichen Abhandlung[1]) wurden Versuche mitgeteilt, die Affinitätsgrösse organischer Basen in Äthylalkohol zu bestimmen. Analoge Versuche in Methylalkohol finden sich in einer späteren Arbeit[2]). Wir haben nun in dem letzten Jahr eine grössere Reihe von Basen in diesen beiden Lösungsmitteln untersucht und zwar sowohl in den absoluten Alkoholen, wie auch in wasserhaltigen.

Die Methode war dieselbe, wie die früher angewandte. Zunächst wurde die Leitfähigkeit einer Mischung der betreffenden Base und einer schwachen Säure (äquivalente Mengen oder mit Basenüberschuss) in einem der Alkohole bei verschiedenen Verdünnungen bestimmt. Ausgehend von dem Erfahrungssatz, dass die Leitfähigkeitskurven und die λ_x-Werte von Salzen einer Säure mit verschiedenen Basen in Alkohollösungen im allgemeinen wenig differieren, wurde die Konzentration des in der Lösung als solches befindlichen Salzes auf der Leitfähigkeitskurve des betreffenden Natriumsalzes, die bekannt sein musste, abgelesen. Wie in den oben zitierten Abhandlungen auseinandergesetzt ist, lässt sich aus der Konzentration der angewandten Base und Säure a, der Konzentration des entstandenen Salzes x und der Konzentration des dissoziierten Anteils derselben $\xi = \frac{1000\,\varkappa}{\lambda_x}$ ($\varkappa$ die spezifische Leitfähigkeit der Lösung) die Gleichung aufstellen:

$$\frac{a-x}{\xi} = K$$

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **99**, 116 (1920).

[2]) H. Goldschmidt und F. Aas, Zeitschr. f. physik. Chemie **112**, 423 (1924).

oder falls Säure und Base in nichtäquivalenten Mengen vorhanden sind:

$$\frac{\sqrt{(a-x)(b-x)}}{\xi} = K.$$

Die Konstante K ist gleich dem Ausdruck $\sqrt{\frac{K_B}{K_S}}$, worin K_S die Affinitätsgrösse der Säure ist, K_B die der Base entsprechend der Gleichung

$$K_B = \frac{\text{Konzentration der Base} \times \text{Konzentration der Säure}}{\text{Konzentration des Basenions}}.$$

K_B ist demnach als die Dissoziationskonstante einer „Kationsäure", um die von Brönsted[1]) vorgeschlagenen Nomenklatur zu gebrauchen, zu verstehen. Je stärker der basische Charakter ausgeprägt ist, um so kleiner wird K_B ausfallen.

Die Theorie, nach welcher die Versuche berechnet sind, findet sich in der oben zitierten Abhandlung Bd. 99 dieser Zeitschrift, und es sei nur auf diese hingewiesen. Dort ist auch versucht, die Wirkung zu erklären, die Wasserzusätze auf die Alkoholyse ausüben.

Alle Versuche sind bei 25° ausgeführt.

Die Bestimmungen von K und K_B sind nicht streng exakt, denn die Leitfähigkeitskurven der verschiedenen Salze ein und derselben Säure fallen zwar nahe, aber doch nicht völlig zusammen. Weiter bestehen Unterschiede im λ_∞ der betreffenden Salze, und wie aus den obigen Gleichungen hervorgeht, ist K direkt proportional λ_∞, so dass K von den Abweichungen des λ_∞ stark influiert ist. Immerhin können die Fehler kaum wenige Prozente übersteigen, wofür auch die meist sehr gute Übereinstimmung der unter Anwendung verschiedener Säuren gefundenen K_B-Werte spricht. Die Affinitätsgrössen der in dieser Arbeit behandelten schwachen Basen in den alkoholischen Lösungen dürften in den meisten Fällen doch genauer bestimmt sein, als die Affinitätsgrössen in wässeriger Lösung, deren Bestimmung so oft durch die geringe Löslichkeit der Basen in Wasser erschwert ist.

A. Versuche in Äthylalkohol.

Die Affinitätsgrössen der angewandten Säuren, sowie die λ_∞-Werte ihrer Natronsalze für $n = 0$, 1 und 3 seien hier nochmals angeführt.

[1]) Rec. Trav. Chim. d. Pays-Bas **42**, 718 (1923).

	$\varkappa$	λ_∞		
		n_0	n_1	n_3
Trichlorbuttersäure . . .	$1{\cdot}04 \cdot 10^{-7}$	45·0	42·8	41·3
Dichloressigsäure	$5{\cdot}2 \cdot 10^{-8}$	52	48	45
1, 2, 4-Dinitrobenzoesäure .	$4{\cdot}65 \cdot 10^{-8}$	45	43	42
1, 3, 5-Dinitrobenzoesäure [1]	$1{\cdot}08 \cdot 10^{-8}$	43·4	—	—
Salicylsäure	$2{\cdot}2 \cdot 10^{-9}$	44·5	42·2	41·0
m-Nitrobenzoesäure . . .	$6{\cdot}73 \cdot 10^{-10}$	44·3	43·0	42·0
Benzoesäure	$3{\cdot}7 \cdot 10^{-11}$	44	43	42

1. Monoäthylanilin.

Reinstes Kahlbaumpräparat.

a) Monoäthylanilin und Dichloressigsäure.

Anfangskonzentration	$v =$	20	40	80	160	K_{Mittel}
$a = 0{\cdot}05$ $b = 0{\cdot}05$ $n = 0$	$\varkappa \cdot 10^5 =$	21·85	11·33	5·76	2·90	—
	$K =$	9·36	9·46	9·53	9·72	9·52

$K_B = 4{\cdot}71 \cdot 10^{-6}$.

b) Monoäthylanilin und Trichlorbuttersäure.

Anfangskonzentration	$v =$	20	40	80	160	K_{Mittel}
$a = 0{\cdot}05$ $b = 0{\cdot}05$ $n = 0$	$\varkappa \cdot 10^5 =$	23·40	12·70	6·70	3·44	—
	$K =$	7·20	6·97	6·71	6·82	6·93

$K_B = 5{\cdot}0 \cdot 10^{-6}$. K_B (Mittel aus allen Versuchen) $= 4{\cdot}8 \cdot 10^{-6}$.

2. Benzylanilin.

Kahlbaumpräparat vom Schmelzpunkt 32°.

a) Benzylanilin und Dichloressigsäure.

Anfangskonzentration	$v =$	10	20	40	K_{Mittel}
$a = 0{\cdot}10$ $b = 0{\cdot}10$ $n = 0$	$\varkappa \cdot 10^5 =$	14·27	7·02	3·45	—
	$K =$	34·3	35·2	36·9	35·5

$K_B = 6{\cdot}54 \cdot 10^{-5}$.

[1] Der Wert $1{\cdot}08 \cdot 10^{-8}$ für 1, 3, 5-Dinitrobenzoesäure ist aus der alkoholytischen Konstante des Anilinsalzes (13·6) berechnet, indem K_B gleich $2 \cdot 10^{-6}$ gesetzt wurde. Der aus der Leitfähigkeit in Alkohol mit $n = 3$ berechnete Wert $8{\cdot}16 \cdot 10^{-9}$ ist wohl zu niedrig.

b) Benzylanilin und Trichlorbuttersäure.

Anfangskonzentration	$v =$	10	20	40	80	K_{Mitte}
$a = 0{\cdot}1$ $b = 0{\cdot}1$ $n = 0$	$x \cdot 10^5 =$	16·45	8·41	4·23	2·12	—
	$K =$	25·2	25·0	25·2	25·2	25·2

$K_B = 6{\cdot}59 \cdot 10^{-5}$. K_B (Mittel aus allen Versuchen) $= 6{\cdot}6 \cdot 10^{-5}$.

3. *o*-Choranilin.

Kahlbaumpräparat, nochmals im Vakuum destilliert.

a) *o*-Chloranilin und Dichloressigsäure.

Anfangskonzentration	$v =$	10	20	40	K_{Mittel}	$K_{ber.}$
$a = 0{\cdot}1$ $b = 0{\cdot}1$	$x \cdot 10^5 =$	5·0	2·47	—	—	
$n = 0$	$K =$	102·4	103·7	—	103·1	—
$a = 0{\cdot}2$ $b = 0{\cdot}1$	$x \cdot 10^5 =$	7·11	3·47	1·745		
$n = 0$	$K =$	101·4	104·2	103·9	103·2	—
$a = 0{\cdot}1$ $b = 0{\cdot}1$	$x \cdot 10^5 =$	6·97	3·60	1·85		
$n = 1{\cdot}0$	$K =$	67·3	65·2	63·5	65·4	69·5
$a = 0{\cdot}1$ $b = 0{\cdot}1$	$x \cdot 10^5 =$	12·16	6·90	4·17		
$n = 3{\cdot}0$	$K =$	35·5	31·2	25·7	30·8?	40·8

$K_B = 5{\cdot}5 \cdot 10^{-4}$.

b) *o*-Chloranilin und Trichlorbuttersäure.

Anfangskonzentration	$v =$	10	20	40	K_{Mittel}	$K_{ber.}$
$a = 0{\cdot}1$ $b = 0{\cdot}1$	$x \cdot 10^5 =$	6·12	3·07	1·55	—	—
$n = 0$	$K =$	71·9	72·2	71·5	71·9	—
$a = 0{\cdot}1$ $b = 0{\cdot}1$	$x \cdot 10^5 =$	8·40	4·44	2·33		
$n = 1{\cdot}0$	$K =$	49·4	46·9	44·65	47·0	48·5
$a = 0{\cdot}1$ $b = 0{\cdot}1$	$x \cdot 10^5 =$	14·47	8·40	5·16		
$n = 3{\cdot}0$	$K =$	27·1	23·2	18·7	23·0?	28·4

$K_B = 5{\cdot}4 \cdot 10^{-4}$. K_B (Mittel aus allen Versuchen) $= 5{\cdot}5 \cdot 10^{-4}$.

4. *m*-Chloranilin.

Kahlbaumpräparat vom richtigen Siedepunkt.

a) *m*-Chloranilin und Dichloressigsäure.

Anfangskonzentration	$v =$	10	20	40	80	160	K_{Mittel}	$K_{ber.}$
$a = 0{\cdot}05$ $b = 0{\cdot}05$	$x \cdot 10^5 =$	—	7·23	3·58	1·79	—	—	—
$n = 0$	$K =$	—	34·1	34·8	34·9	—	34·6	—
$a = 0{\cdot}1$ $b = 0{\cdot}05$	$x \cdot 10^5 =$	—	10·35	5·11	2·55	—	—	—
$n = 0$	$K =$	—	33·5	34·2	34·5	—	34·1	—
$a = 0{\cdot}1$ $b = 0{\cdot}1$	$x \cdot 10^5 =$	19·82	9·81	4·94	2·54	—	—	—
$n = 1{\cdot}0$	$K =$	22·2	22·8	22·8	22·4	—	22·6	23·2
$a = 0{\cdot}05$ $b = 0{\cdot}05$	$x \cdot 10^5 =$	—	15·60	8·11	4·28	2·50	—	—
$n = 3{\cdot}0$	$K =$	—	12·8	12·44	11·90	(10·0)	12·0	13·6

$K_B = 6{\cdot}13 \cdot 10^{-5}$.

b) *m*-Chloranilin und Trichlorbuttersäure.

Anfangskonzentration	$v =$	10	20	40	80	160	K_{Mittel}	$K_{ber.}$
$a = 0{\cdot}05$ $b = 0{\cdot}05$	$x \cdot 10^5 =$	—	8·74	4·39	2·22	—	—	—
$n = 0$	$K =$	—	24·0	24·2	24·1	—	24·1	—
$a = 0{\cdot}1$ $b = 0{\cdot}05$	$x \cdot 10^5 =$	—	12·36	6·23	3·14	1·59	—	—
$n = 0$	$K =$	—	23·7	23·8	23·9	23·7	23·8	—
$a = 0{\cdot}1$ $b = 0{\cdot}1$	$x \cdot 10^5 =$	22·6	11·58	5·95	3·09	—	—	—
$n = 1{\cdot}0$	$K =$	17·0	16·9	16·5	16·1	—	16·6	16·2
$a = 0{\cdot}05$ $b = 0{\cdot}05$	$x \cdot 10^5 =$	—	17·92	9·51	5·20	29·6	—	—
$n = 3{\cdot}0$	$K =$	—	9·93	9·45	8·63	(7·55)	9·3	9·5

$K_B = 6{\cdot}0 \cdot 10^{-5}$. K_B (Mittel aus allen Versuchen) $= 6{\cdot}1 \cdot 10^{-5}$.

5. *p*-Chloranilin.

Kahlbaumpräparat, einmal umkristallisiert.

a) *p*-Chloranilin und 1, 3, 5-Dinitrobenzoesäure.

Anfangskonzentration	$v =$	20	40	80	K_{Mittel}
$a = 0{\cdot}05$ $b = 0{\cdot}05$	$x \cdot 10^5 =$	4·54	2·30	—	—
$n = 0$	$K =$	46·4	46·0	—	46·2
$a = 0{\cdot}1$ $b = 0{\cdot}05$	$x \cdot 10^5 =$	6·48	3·25	1·64	—
$n = 0$	$K =$	45·8	45·9	45·4	45·7

$K_B = 2{\cdot}31 \cdot 10^{-5}$.

b) *p*-Chloranilin und Dichloressigsäure.

Anfangskonzentration	$v =$	20	40	80	160	320	K_{Mittel}	$K_{ber.}$
$a = 0.05$ $b = 0.05$	$x \cdot 10^5 =$	11.94	5.92	2.96	1.50	—	—	—
$n = 0$	$K =$	19.9	20.2	20.5	20.3	—	20.2	—
$a = 0.1$ $b = 0.05$	$x \cdot 10^5 =$	16.61	8.28	4.13	2.08	—	—	—
$n = 0$	$K =$	19.7	20.2	20.6	20.5	—	20.3	—
$a = 0.05$ $b = 0.05$	$x \cdot 10^5 =$	16.05	8.09	4.11	2.14	—	—	—
$n = 1.0$	$K =$	13.1	13.2	13.2	12.7		13.1	13.6
$a = 0.05$ $b = 0.05$	$x \cdot 10^5 =$	23.94	12.33	6.41	3.42	—	—	
$n = 3.0$	$K =$	7.64	7.62	7.38	(6.99)	—	7.55	8.0
$a = 0.05$ $b = 0.025$	$x \cdot 10^5 =$	—	16.61	8.56	4.46	2.38	—	—
$n = 3.0$	$K =$	—	7.84	7.81	7.56	(7.01)	7.72	8.0

$K_B = 2.18 \cdot 10^{-5}$. K_B (Mittel aus allen Versuchen) $= 2.2 \cdot 10^{-5}$.

6. *o*-Bromanilin.

Kahlbaumpräparat, im Vakuum destilliert.

a) *o*-Bromanilin und Dichloressigsäure.

Anfangskonzentration	$v =$	10	20	40	K_{Mittel}	$K_{ber.}$
$a = 0.2$ $b = 0.1$	$x \cdot 10^5 =$	5.68	2.83	—	—	—
$n = 0$	$K =$	127.6	128.5	—	128.0	—
$a = 0.1$ $b = 0.1$	$x \cdot 10^5 =$	5.83	3.03	1.60	—	—
$n = 1.0$	$K =$	81.3	78.7	73.7	77.9	86.3

$K_B = 8.5 \cdot 10^4$.

b) *o*-Bromanilin und Trichlorbuttersäure.

Anfangskonzentration	$v =$	20	40	K_{Mittel}
$a = 0.1$ $b = 0.05$	$x \cdot 10^5 =$	3.53	1.80	—
$n = 0$	$K =$	88.8	87.2	88.0

$K_B = 8.1 \cdot 10^{-4}$. K_B (Mittel aus allen Versuchen) $= 8.3 \cdot 10^{-4}$.

7. *m*-Bromanilin.

Kahlbaumpräparat, im Vakuum fraktioniert.

a) *m*-Bromanilin und Dichloressigsäure.

Anfangskonzentration	$v =$	20	40	80	160	K_{Mittel}	$K_{ber.}$
$a = 0.05$ $b = 0.05$ $n = 0$	$x \cdot 10^5 =$	6.76	3.36	1.71	—	—	—
	$K =$	36.7	37.2	36.7	—	36.8	—
$a = 0.1$ $b = 0.05$ $n = 0$	$x \cdot 10^5 =$	9.59	4.74	2.39	—	—	—
	$K =$	36.3	37.0	36.8	—	36.7	—
$a = 0.05$ $b = 0.05$ $n = 1.0$	$x \cdot 10^5 =$	9.23	4.67	2.41	—	—	—
	$K =$	24.2	24.3	23.6	—	24.0	24.8
$a = 0.05$ $b = 0.05$ $n = 3.0$	$x \cdot 10^5 =$	14.83	7.73	4.20	2.42	—	—
	$K =$	13.6	13.1	12.1	(10.4)	12.9	14.5

$K_B = 7.02 \cdot 10^{-5}$.

b) *m*-Bromanilin und Trichlorbuttersäure.

Anfangskonzentration	$v =$	20	40	80	K_{Mittel}	$K_{ber.}$
$a = 0.05$ $b = 0.05$ $n = 0$	$x \cdot 10^5 =$	8.22	4.14	2.10	—	—
	$K =$	25.7	25.8	25.5	25.7	—
$a = 0.05$ $b = 0.05$ $n = 1.0$	$x \cdot 10^5 =$	11.05	5.63	2.94	—	—
	$K =$	17.8	17.5	17.0	17.4	17.3

$K_B = 6.85 \cdot 10^{-5}$. K_B (Mittel aus allen Versuchen) $= 6.9 \cdot 10^{-5}$.

8. *p*-Bromanilin.

Kahlbaumpräparat, einmal umkristallisiert.

a) *p*-Bromanilin und Salicylsäure.

Anfangskonzentration	$v =$	10	20	40	K_{Mittel}	$K_{ber.}$
$a = 0.1$ $b = 0.1$ $n = 0$	$x \cdot 10^5 =$	3.75	1.89	—	—	—
	$K =$	117.5	116.8	—	117.1	—
$a = 0.2$ $b = 0.1$ $n = 0$	$x \cdot 10^5 =$	5.36	2.67	1.37	—	—
	$K =$	115.8	116.3	114	115.5	—
$a = 0.1$ $b = 0.1$ $n = 1.0$	$x \cdot 10^5 =$	5.25	2.65	—	—	—
	$K =$	78.8	78.3	—	78.5	77.9
$a = 0.1$ $b = 0.1$ $n = 3.0$	$x \cdot 10^5 =$	8.52	4.30	2.21	—	—
	$K =$	46.7	46.5	45.2	46.1	46.0

$K_B = 2.98 \cdot 10^{-5}$.

b) *p*-Bromanilin und Dichloressigsäure.

Anfangskonzentration	$v =$	20	40	80	160	K_{Mittel}	$K_{ber.}$
$a = 0.1$ $b = 0.05$	$x \cdot 10^5 =$	14.61	7.26	3.63	1.85	—	—
$n = 0$	$K =$	22.7	23.3	23.6	23.2	23.2	—
$a = 0.1$ $b = 0.05$	$x \cdot 10^5 =$	19.43	9.75	4.93	2.53	—	—
$n = 1.0$	$K =$	15.3	15.7	15.7	15.3	15.5	15.7
$a = 0.05$ $b = 0.05$	$x \cdot 10^5 =$	21.35	10.97	5.74	3.10	—	—
$n = 3.0$	$K =$	8.81	8.79	8.06	(7.81)	8.55	9.2

$K_B = 2.8 \cdot 10^{-5}$. K_B (Mittel aus allen Versuchen) $= 2.9 \cdot 10^{-5}$.

9. α-Naphthylamin.

Präparat von Merck bezogen, zweimal aus Petroläther umkristallisiert.

α-Naphthylamin und Dichloressigsäure.

Anfangskonzentration	$v =$	20	40	80	160	320	K_{Mittel}	$K_{ber.}$
$a = 0.05$ $b = 0.05$	$x \cdot 10^5 =$	18.29	9.23	4.63	2.34	—	—	—
$n = 0$	$K =$	11.9	12.2	12.4	12.4	—	12.2	—
$a = 0.1$ $b = 0.05$	$x \cdot 10^5 =$	24.70	12.73	6.45	3.25	—	—	—
$n = 0$	$K =$	12.0	12.2	12.3	12.6	—	12.3	—
$a = 0.05$ $b = 0.05$	$x \cdot 10^5 =$	22.44	11.48	5.82	2.96	—	—	—
$n = 1.0$	$K =$	8.60	8.71	8.75	8.77	—	8.70	8.26
$a = 0.05$ $b = 0.05$	$x \cdot 10^5 =$	30.42	15.90	8.25	4.32	2.33	—	—
$n = 3.0$	$K =$	5.53	5.49	5.41	5.25	(4.79)	5.4	4.84

$K_B = 7.81 \cdot 10^{-6}$.

10. β-Naphthylamin.

Präparat von Merck, zweimal aus einer Alkohol—Wassermischung umkristallisiert.

a) β-Naphthylamin und Salicylsäure.

Anfangskonzentration	$v =$	10	20	40	80	K_{Mittel}	$K_{ber.}$
$a = 0.05$ $b = 0.05$	$x \cdot 10^5 =$	—	4.62	2.32	1.17	—	—
$n = 0$	$K =$	—	46.7	46.7	46.5	46.7	
$a = 0.1$ $b = 0.05$	$x \cdot 10^5 =$	—	6.52	3.25	1.63	—	—
$n = 0$	$K =$	—	46.6	47.0	47.0	46.9	—
$a = 0.1$ $b = 0.1$	$x \cdot 10^5 =$	12.55	6.27	3.15	1.60	—	—
$n = 1.0$	$K =$	32.1	32.2	32.2	31.8	32.1	31.5
$a = 0.05$ $b = 0.05$	$x \cdot 10^5 =$	—	9.51	4.80	2.45	—	—
$n = 3.0$	$K =$	—	20.2	20.1	19.7	20.0	18.5

$K_B = 4.82 \cdot 10^{-6}$.

b) β-Naphthylamin und Dichloressigsäure.

Anfangskonzentration	$v =$	20	40	80	160	320	K_{Mittel}	$K_{ber.}$
$a = 0.05$ $b = 0.05$ $n = 0$	$x \cdot 10^5 =$	22.51	11.60	5.89	2.98	1.50	—	—
	$K =$	9.0	9.2	9.3	9.4	9.4	9.3	—
$a = 0.05$ $b = 0.025$ $n = 0$	$x \cdot 10^5 =$	—	15.79	8.13	4.13	2.10	—	—
	$K =$	—	9.2	9.3	9.5	9.4	9.2	—
$a = 0.05$ $b = 0.05$ $n = 1.0$	$x \cdot 10^5 =$	27.88	14.57	7.49	3.98	—	—	—
	$K =$	6.9	6.9	6.9	7.0	—	6.9	6.3
$a = 0.05$ $b = 0.05$ $n = 3.0$	$x \cdot 10^5 =$	36.81	19.62	10.27	5.37	2.84	—	—
	$K =$	—	4.1	4.0	3.9	3.7	3.9	3.7

$K_B = 4.45 \cdot 10^{-6}$. K_B (Mittel aus allen Versuchen) $= 4.6 \cdot 10^{-6}$.

11. Pyridin.

Das Handelsprodukt wurde durch anhaltendes Kochen mit einer alkalischen Permanganatlösung von den Homologen befreit. Die scharf getrocknete Base wurde fraktioniert und erwies sich frei von höhersiedenden Beimengungen.

a) Pyridin und Salicylsäure.

Anfangskonzentration	$v =$	10	20	40	80	K_{Mittel}	$K_{ber.}$
$a = 0.05$ $b = 0.05$ $n = 0$	$x \cdot 10^5 =$	—	2.68	1.35	—	—	—
	$K =$	—	81.7	81.4	—	81.6	—
$a = 0.1$ $b = 0.05$ $n = 0$	$x \cdot 10^5 =$	—	3.76	2.29	1.49	—	—
	$K =$	—	82.2	82.5	81.9	82.2	—
$a = 0.05$ $b = 0.05$ $n = 1.0$	$x \cdot 10^5 =$	7.62	3.81	1.91	—	—	—
	$K =$	54.0	54.1	54.0	—	54.0	55.1
$a = 0.05$ $b = 0.05$ $n = 3.0$	$x \cdot 10^5 =$	13.72	6.85	3.46	—	—	—
	$K =$	28.4	28.6	28.4	—	28.5	32.4

$K_B = 1.48 \cdot 10^{-5}$.

b) Pyridin und 1, 2, 4-Dinitrobenzoesäure.

Anfangskonzentration	$v =$	20	40	80	160	K_{Mittel}	$K_{ber.}$
$a = 0{\cdot}05$ $b = 0{\cdot}05$	$x \cdot 10^5 =$	12·68	6·35	3·18	1·59	—	—
$n = 0$	$K =$	15·9	16·2	16·4	16·4	16·2	—
$a = 0{\cdot}1$ $b = 0{\cdot}05$	$x \cdot 10^5 =$	17·49	8·84	4·42	2·22	—	—
$n = 0$	$K =$	16·1	16·2	16·3	16·5	16·3	—
$a = 0{\cdot}05$ $b = 0{\cdot}05$	$x \cdot 10^5 =$	16·95	8·57	4·34	2·22	—	—
$n = 1{\cdot}0$	$K =$	11·0	11·1	11·1	10·9	11·0	11·0
$a = 0{\cdot}05$ $b = 0{\cdot}05$	$x \cdot 10^5 =$	27·13	14·02	7·24	3·77	—	—
$n = 3{\cdot}0$	$K =$	6·1	6·1	6·0	5·8	6·0	6·4

$K_B = 1{\cdot}21 \cdot 10^{-5}$.

c) Pyridin und Dichloressigsäure.

Anfangskonzentration	$v =$	20	40	80	160	K_{Mittel}
$a = 0{\cdot}05$ $b = 0{\cdot}05$	$x \cdot 10^5 =$	14·78	7·37	3·67	1·855	—
$n = 0$	$K =$	15·4	15·8	16·2	16·1	15·9

$K_B = 1{\cdot}32 \cdot 10^{-5}$. K_B (Mittel aus allen Versuchen) $= 1{\cdot}3 \cdot 10^{-5}$.

12. α-Pikolin.

Kahlbaumpräparat. Das mit Kali getrocknete Präparat zeigte den richtigen Siedepunkt.

a) α-Pikolin und m-Nitrobenzoesäure.

Anfangskonzentration	$v =$	10	20	40	80	160	K_{Mittel}	$K_{ber.}$
$a = 0{\cdot}05$ [1] $b = 0{\cdot}05$	$x \cdot 10^5 =$	—	4·59	3·20	2·25	1·58	—	—
$n = 0$	$K =$	—	66·2	67·8	67·1	66·7	66·2	—
$a = 0{\cdot}1$ $b = 0{\cdot}1$	$x \cdot 10^5 =$	9·06	4·55	2·30	—	—	—	—
$n = 1{\cdot}0$	$K =$	45·8	45·7	45·7	—	—	45·7	45·1
$a = 0{\cdot}2$ $b = 0{\cdot}1$	$x \cdot 10^5 =$	12·52	6·43	3·27	1·66	—	—	—
$n = 1{\cdot}0$	$K =$	46·7	45·7	45·2	44·5	—	45·4	45·1
$a = 0{\cdot}1$ $b = 0{\cdot}1$	$x \cdot 10^5 =$	15·78	7·97	4·02	2·04	—	—	—
$n = 3{\cdot}0$	$K =$	25·6	25·5	25·4	25·1	—	25·4	26·5

$K_B = 2{\cdot}95 \cdot 10^{-6}$.

[1] In der Reihe $a = b = 0{\cdot}05$, $n = 0$ ist ausnahmsweise nicht mit reinem Alkohol, sondern mit einer 0·05 norm. Pikolinlösung verdünnt worden.

b) α-Pikolin und 1, 3, 5-Dinitrobenzoesäure.

Anfangskonzentration	$v =$	20	40	80	160	K_{Mittel}
$a = 0.05$						
$b = 0.05$	$\varkappa \cdot 10^5 =$	12.21	6.16	3.08	1.55	—
$n = 0$	$K =$	16.1	16.1	16.3	16.2	16.2
$a = 0.1$						
$b = 0.05$	$\varkappa \cdot 10^5 =$	16.86	8.60	4.32	2.18	—
$n = 0$	$K =$	16.1	16.2	16.3	16.2	16.2

$K_B = 2.84 \cdot 10^{-6}$. K_B (Mittel aus allen Versuchen) $= 2.9 \cdot 10^{-6}$.

13. β-Pikolin.

Kahlbaumpräparat von richtigem Siedepunkt.

a) β-Pikolin und Salicylsäure.

Anfangskonzentration	$v =$	20	40	80	K_{Mittel}	$K_{\text{ber.}}$
$a = 0.05$						
$b = 0.05$	$\varkappa \cdot 10^5 =$	8.69	4.32	2.15	—	—
$n = 0$	$K =$	23.4	24.3	24.6	24.1	—
$a = 0.05$						
$b = 0.05$	$\varkappa \cdot 10^5 =$	12.07	6.04	3.01	—	—
$n = 1.0$	$K =$	15.9	16.0	16.3	16.1	16.2

$K_B = 1.28 \cdot 10^{-6}$.

b) β-Pikolin und Dichloressigsäure.

Anfangskonzentration	$v =$	20	40	80	160	320	K_{Mittel}	$K_{\text{ber.}}$
$a = 0.05$								
$b = 0.05$	$\varkappa \cdot 10^5 =$	32.52	17.61	9.31	4.81	2.46	—	—
$n = 0$	$K =$	5.0	5.1	5.1	5.1	5.1	5.1	—
$a = 0.05$								
$b = 0.05$	$\varkappa \cdot 10^5 =$	40.08	21.87	11.66	6.10	3.15	—	—
$n = 1.0$	$K =$	—	3.43	3.40	3.35	3.39	3.39	3.41

$K_B = 1.33 \cdot 10^{-6}$. K_B (Mittel aus allen Versuchen) $= 1.3 \cdot 10^{-6}$.

14. Sym. Kollidin.

Kahlbaumpräparat.

a) Sym. Kollidin und *m*-Nitrobenzoesäure.

Anfangskonzentration	$v =$	20	40	80	160	320	K_{Mittel}	$K_{ber.}$
$a = 0.05$ $b = 0.05$	$x \cdot 10^5 =$	16.17	8.19	4.12	2.07	—	—	—
$n = 0$	$K =$	11.4	11.7	11.9	11.9	—	11.7	—
$a = 0.1$ $b = 0.05$ [1]	$x \cdot 10^5 =$	21.67	14.82	10.02	6.69	—	—	—
$n = 0$	$K =$	11.5	12.1	11.8	12.5	—	12	—
$a = 0.05$ $b = 0.05$	$x \cdot 10^5 =$	21.19	10.87	5.52	2.80	—	—	—
$n = 1.0$	$K =$	8.04	8.20	8.25	8.30	—	8.20	8.00
$a = 0.025$ $b = 0.025$	$x \cdot 10^5 =$	—	16.43	8.43	4.29	2.21	—	—
$n = 3.0$	$K =$	—	4.86	4.91	4.95	4.84	4.90	4.84

$K_B = 9.45 \cdot 10^{-8}$.

b) Sym. Kollidin und Salicylsäure.

Anfangskonzentration	$v =$	20	40	80	160	320	640	K_{Mittel}	$K_{ber.}$
$a = 0.05$ $b = 0.05$	$x \cdot 10^5 =$	26.17	13.59	6.93	3.51	—	—	—	—
$n = 0$	$K =$	6.00	6.26	6.38	6.57	—	—	6.30	—
$a = 0.1$ $b = 0.05$	$x \cdot 10^5 =$	34.40	18.39	9.54	4.87	—	—	—	—
$n = 0$	$K =$	6.22	6.22	6.34	6.49	—	—	6.32	—
$a = 0.05$ $b = 0.05$	$x \cdot 10^5 =$	33.27	17.56	9.09	4.64	—	—	—	—
$n = 1.0$	$K =$	4.16	4.18	4.29	4.32	—	—	4.26	4.25
$a = 0.025$ $b = 0.025$	$x \cdot 10^5 =$	—	25.10	13.21	6.87	3.54	1.85	—	—
$n = 3.0$	$K =$	—	2.37	2.42	2.37	2.42	2.25	2.37	2.49

$K_B = 8.76 \cdot 10^{-8}$. K_B (Mittel aus allen Versuchen) $= 9.1 \cdot 10^{-8}$.

15. Aldehydkollidin.

Kahlbaumpräparat, das nach dem Trocknen mit Kali konstant wurde.

a) Aldehydkollidin und Salicylsäure.

Anfangskonzentration	$v =$	20	40	80	K_{Mittel}	$K_{ber.}$
$a = 0.05$ $b = 0.05$	$x \cdot 10^5 =$	8.97	4.51	2.25	—	—
$n = 0$	$K =$	23.1	23.2	23.4	23.2	—
$a = 0.05$ $b = 0.05$	$x \cdot 10^5 =$	12.31	6.20	3.11	—	—
$n = 1.0$	$K =$	15.6	15.6	15.7	15.6	15.7

$K_B = 1.19 \cdot 10^{-6}$.

[1] Verdünnung mit 0.1 norm. Kollidin.

b) Aldehydkollidin und Dichloressigsäure.

Anfangskonzentration	$v =$	20	40	80	160	320	K_{Mittel}	$K_{ber.}$
$a = 0{\cdot}05$	$x \cdot 10^5 =$	34·06	18·69	9·96	5·17	2·65	—	—
$b = 0{\cdot}05$								
$n = 0$	$K =$	4·52	4·60	4·56	4·51	4·64	4·56	—
$a = 0{\cdot}05$	$x \cdot 10^5 =$	42·02	23·27	12·49	6·56	3·39	—	—
$b = 0{\cdot}05$								
$n = 1{\cdot}0$	$K =$	—	3·06	3·04	3·00	3·05	3·04	3·08

$K_B = 1{\cdot}08 \cdot 10^{-6}$. K_B (Mittel aus allen Versuchen) $= 1{\cdot}1 \cdot 10^{-6}$.

16. Chinolin.

Chinolin und Dichloressigsäure.

Anfangskonzentration	$v =$	20	40	80	K_{Mittel}	$K_{ber.}$
$a = 0{\cdot}05$	$x \cdot 10^5 =$	10·83	5·38	2·67	—	—
$b = 0{\cdot}05$						
$n = 0$	$K =$	22·1	22·4	22·8	22·4	—
$a = 0{\cdot}05$	$x \cdot 10^5 =$	14·75	7·41	3·73	—	—
$b = 0{\cdot}05$						
$n = 1{\cdot}0$	$K =$	14·4	14·6	14·7	14·6	15·2

$K_B = 2{\cdot}62 \cdot 10^{-5}$.

17. Chinaldin.

a) Chinaldin und Salicylsäure.

Anfangskonzentration	$v =$	20	40	80	K_{Mittel}	$K_{ber.}$
$a = 0{\cdot}05$	$x \cdot 10^5 =$	5·37	2·64	1·31	—	—
$b = 0{\cdot}05$						
$n = 0$	$K =$	39·9	40·8	41·7	40·8	—
$a = 0{\cdot}05$	$x \cdot 10^5 =$	7·55	3·74	1·86	—	—
$b = 0{\cdot}05$						
$n = 1{\cdot}0$	$K =$	26·5	27·0	27·1	26·8	27·5

$K_B = 3{\cdot}66 \cdot 10^{-6}$.

b) Chinaldin und Dichloressigsäure.

Anfangskonzentration	$v =$	20	40	80	160	K_{Mittel}	$K_{ber.}$
$a = 0{\cdot}05$	$x \cdot 10^5 =$	25·47	13·21	6·72	3·39	—	—
$b = 0{\cdot}05$							
$n = 0$	$K =$	7·49	7·70	7·87	8·09	7·79	—
$a = 0{\cdot}05$	$x \cdot 10^5 =$	32·52	17·12	8·82	4·48	—	—
$b = 0{\cdot}05$							
$n = 1{\cdot}0$	$K =$	—	5·09	5·16	5·27	5·17	5·25

$K_B = 3{\cdot}16 \cdot 10^{-6}$. K_B (Mittel aus allen Versuchen) $= 3{\cdot}4 \cdot 10^{-6}$.

18. Imidazol (Glyoxalin).

Das Imidazol wurde nach der Methode von Maquenne durch Einwirkung von Formaldehyd und Ammoniak auf Dinitroweinsäure dargestellt. Durch Vakuumdestillation gereinigt, schmolz es bei 89 bis 90°.

a) Imidazol und Benzoesäure.

Anfangskonzentration	$v =$	20	40	80	160	K_{Mittel}	$K_{ber.}$
$a = 0.05$							
$b = 0.05$	$x \cdot 10^5 =$	8.42	4.15	2.07	—	—	—
$n = 0$	$K =$	24.2	24.9	25.2	—	24.8	—
$a = 0.1$							
$b = 0.05$	$x \cdot 10^5 =$	12.60	6.08	2.99	1.50	—	—
$n = 0$	$K =$	22.3	23.7	24.5	24.4	23.7	—
$a = 0.05$							
$b = 0.05$	$x \cdot 10^5 =$	10.51	5.18	2.59	—	—	—
$n = 1.0$	$K =$	18.6	19.1	19.4	—	19.0	16.7
$a = 0.05$							
$b = 0.05$	$x \cdot 10^5 =$	16.17	8.12	4.08	2.08	—	—
$n = 3.0$	$K =$	11.2	11.4	11.6	11.4	11.4	9.56

$K_B = 2.09 \cdot 10^{-8}$.

b) Imidazol und Salicylsäure.

Anfangskonzentration	$v =$	20	40	80	160	320	640	K_{Mittel}	$K_{ber.}$
$a = 0.05$									
$b = 0.05$	$x \cdot 10^5 =$	40.35	21.78	11.55	6.00	3.08	—	—	—
$n = 0$	$K =$	2.54	2.84	3.02	3.04	3.18	—	2.92	—
$a = 0.1$									
$b = 0.05$	$x \cdot 10^5 =$	53.09	29.00	15.62	8.23	4.26	2.19	—	—
$n = 0$	$K =$	—	2.51	2.78	2.94	3.06	3.04	2.87	—
$a = 0.05$									
$b = 0.05$	$x \cdot 10^5 =$	47.42	26.02	13.94	7.32	3.78	—	—	—
$n = 1.0$	$K =$	—	1.98	2.12	2.11	2.21	—	2.10	1.96

$K_B = 1.85 \cdot 10^{-8}$. K_B (Mittel aus allen Versuchen) $= 2 \cdot 10^{-8}$.

B. Versuche in Methylalkohol.

Der Methylalkohol war von derselben Provenienz wie der bei früheren Arbeiten aus diesem Laboratorium beschriebene, die Entwässerung und sonstige Reinigung erfolgte gleichfalls wie früher beschrieben.

Die für die Bestimmung der Alkoholyse angewandten schwachen Säuren waren die in der Arbeit von H. Goldschmidt und F. Aas[1]) behandelten. Ihre Affinitätskonstanten (nach der klassischen Dissoziations-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **112**, 423 (1924).

theorie berechnet) und die λ_∞-Werte ihrer Natriumsalze in absolutem und wasserhaltigem Alkohol sind folgende:

	$\varkappa$	λ_∞		
		n_0	n_1	n_3
Salicylsäure	$1{\cdot}32 \cdot 10^{-8}$	98·4	94·7	83·7
1, 2, 5-Dinitrobenzoesäure .	$3{\cdot}65 \cdot 10^{-8}$	92·0	88·5	77·3
1, 2, 4-Dinitrobenzoesäure .	$3{\cdot}24 \cdot 10^{-7}$	91·6	86·5	78·2
Dichloressigsäure	$4{\cdot}72 \cdot 10^{-7}$	100·7	92·1	83·1

Dazu kommen die von uns neu untersuchten

Benzoesäure . . $\varkappa = 3{\cdot}79 \cdot 10^{-10}$ λ_∞ des *Na*-Salzes 90·9,

Phenylessigsäure $\varkappa = 3{\cdot}97 \cdot 10^{-10}$ λ_∞ des *Na*-Salzes 90·0.

Die Bestimmung der Affinitätskonstanten letzterer Säuren geschah nicht durch direkte Messung der Leitfähigkeit der methylalkoholischen Lösung, sondern durch Bestimmung der alkoholischen Konstanten K der Anilinsalze. K_B für Anilin in Methylalkohol ist nach der Arbeit von Goldschmidt und Aas $1{\cdot}02 \cdot 10^{-6}$. Die Leitfähigkeit der *Na*-Salze musste zuerst bestimmt werden, da diese zur Auffindung des nicht alkoholytisch gespaltenen Anteils des Anilins erforderlich ist. Ebenso ist die Leitfähigkeitsbestimmung nötig, um λ_∞ des *Na*-Salzes zu finden. Im folgenden geben wir die Versuchsresultate:

a) Benzoesäure.

Leitfähigkeit des Natriumbenzoates.

$v =$	20	40	80	160	320	640	1280	2560
$\varkappa \cdot 10^4 =$	23·93	13·85	7·78	4·252	2·278	1·195	0·623	0·319
$\lambda_v =$	47·8	55·4	62·2	68·0	72·9	76·5	79·7	81·7

$\lambda_{\infty 160-640} = 90{\cdot}9$. $\lambda_{\infty 320-1280} = 91{\cdot}3$. $\lambda_{\infty 640-256} = 90{\cdot}5$. λ_∞ (Mittel) $= 90{\cdot}9$

Anilin und Benzoesäure.

Anfangskonzentration	$v =$	10	20	40	K
$a = 0{\cdot}2$	$\varkappa \cdot 10^4 =$	2·400	1·215	0·614	—
$b = 0{\cdot}1$					
$n = 0$	$K =$	52·3	51·8	51·6	51·9

$$K_S = \frac{1{\cdot}02 \cdot 10^{-6}}{51{\cdot}9^2} = 3{\cdot}79 \cdot 10^{-10}.$$

b) Phenylessigsäure.

Leitfähigkeit des Natriumphenylacetats.

$v =$	10	20	40	80	160	320	640	1280	2560
$\varkappa \cdot 10^4 =$	38·18	23·16	13·47	7·587	4·171	2·224	1·177	0·612	0·316
$\lambda_v =$	38·18	46·3	53·9	60·7	66·7	71·6	75·3	78·4	80·8

$\lambda_{\infty 160-320} = 89{\cdot}95$. $\lambda_{\infty 320-1280} = 89{\cdot}9$. $\lambda_{\infty 640-2560} = 90{\cdot}14$. λ_∞ (Mittel) $= 90{\cdot}0$.

Anilin und Phenylessigsäure.

Anfangskonzentration	$v =$	10	20	40	K
$a = 0{\cdot}2$ $b = 0{\cdot}1$ $n = 0$	$\varkappa \cdot 10^4 =$	2·413	1·227	0·621	—
	$K =$	51·4	50·6	50·1	50·7

$$K_S = \frac{1{\cdot}02 \cdot 10^{-6}}{50{\cdot}7^2} = 3{\cdot}97 \cdot 10^{-10}.$$

Folgende Basen wurden untersucht:

1. *o*-Toluidin.

Kahlbaumpräparat, mit Kali getrocknet und destilliert.

Säure	Anfangskonzentr.	$v =$	20	40	80	160	320	K	K_B
1, 2-$C_6H_4<^{OH}_{COOH}$	$a = 0{\cdot}05$ $b = 0{\cdot}05$ $n = 0$	$\varkappa \cdot 10^4 =$	4·52	2·27	1·13	0·568	—	—	—
		$K =$	9·55	9·55	9·68	9·69	—	9·62	$1{\cdot}22 \cdot 10^{-6}$
1, 3, 5-$C_6H_3(NO_2)_2COOH$	$a = 0{\cdot}05$ $b = 0{\cdot}05$ $n = 0$.	$\varkappa \cdot 10^4 =$	6·51	3·33	1·68	0·85	0·43	—	—
		$K =$	5·67	5·60	5·62	5·62	5·54	5·61	$1{\cdot}15 \cdot 10^{-6}$

K_B (Mittel) $= 1{\cdot}18 \cdot 10^{-6}$.

2. *m*-Toluidin.

Kahlbaumpräparat, wie oben behandelt.

Säure	Anfangskonzentr.	$v =$	20	40	80	160	320	K	K_B
1, 2-$C_6H_4<^{OH}_{COOH}$	$a = 0{\cdot}05$ $b = 0{\cdot}05$ $n = 0$	$\varkappa \cdot 10^4 =$	5·99	3·02	1·51	0·756	0·380	—	—
		$K =$	6·83	6·85	6·93	6·99	6·95	6·90	$6{\cdot}28 \cdot 10^{-7}$
1, 3, 5-$C_6H_3(NO_2)_2COOH$	$a = 0{\cdot}05$ $b = 0{\cdot}05$ $n = 0$	$\varkappa \cdot 10^4 =$	8·36	4·33	2·20	1·11	0·559	—	—
		$K =$	4·08	3·96	3·98	4·01	4·01	4·02	$5{\cdot}95 \cdot 10^{-7}$

K_B (Mittel) $= 6{\cdot}12 \cdot 10^{-7}$.

3. *p*-Toluidin.

Reinstes Kahlbaumpräparat, im Vakuum getrocknet.

Säure	Anfangskonzentr.	$v =$	20	40	80	160	320	K	K_B
1, 2-$C_6H_4{<}^{OH}_{COOH}$	$a = 0.05$	$x \cdot 10^4 =$	8.12	4.12	2.08	1.045	0.526	—	—
	$b = 0.05$								
	$n = 0$	$K =$	4.62	4.64	4.64	4.72	4.71	4.67	$2.88 \cdot 10^{-7}$
1, 3, 5-$C_6H_3(NO_2)_2COOH$	$a = 0.05$	$x \cdot 10^4 =$	10.69	5.64	2.90	1.465	0.742	—	—
	$b = 0.05$								
	$n = 0$	$K =$	2.84	2.69	2.65	2.74	2.73	2.73	$2.72 \cdot 10^{-7}$

K_B (Mittel) $= 2.8 \cdot 10^{-7}$.

4. Monomethylanilin.

Reinstes Kahlbaumpräparat.

Säure	Anfangskonzentr.	$v =$	20	40	80	160	320	K	K_B
1, 2 $C_6H_4{<}^{OH}_{COOH}$	$a = 0.1$	$x \cdot 10^4 =$	3.99	1.99	0.99	0.49	—	—	—
	$b = 0.05$								
	$n = 0$	$K =$	16.0	16.1	16.3	16.4	—	16.2	$3.47 \cdot 10^{-6}$
	$a = 0.1$	$x \cdot 10^4 =$	4.57	2.29	1.14	0.57	—	—	—
	$b = 0.05$								
	$n = 1.0$	$K =$	13.2	13.3	13.4	13.8	—	13.4	—
	$a = 0.1$	$x \cdot 10^4 =$	5.76	2.89	1.45	0.73	—	—	—
	$b = 0.05$								
	$n = 3.0$	$K =$	8.89	8.89	8.95	8.98	—	8.93	—
$CHCl_2 . COOH$	$a = 0.05$	$x \cdot 10^4 =$	11.72	6.13	3.13	1.58	0.80	—	—
	$b = 0.05$								
	$n = 0$	$K =$	2.78	2.77	2.74	2.77	2.81	2.77	$3.62 \cdot 10^{-6}$
	$a = 0.05$	$x \cdot 10^4 =$	12.43	6.55	3.37	1.71	0.87	—	—
	$b = 0.05$								
	$n = 1.0$	$K =$	2.18	2.17	2.12	2.14	2.19	2.18	—
	$a = 0.05$	$x \cdot 10^4 =$	13.50	7.21	3.76	1.93	0.99	—	—
	$b = 0.05$								
	$n = 3.0$	$K =$	1.58	1.53	1.52	1.48	1.49	1.52	—

K_B (Mittel) $= 3.55 \cdot 10^{-6}$.

5. Monoäthylanilin.

Säure	Anfangskonzentr.	$v =$	20	40	80	160	320	K	K_B
1, 2-$C_6H_4{<}^{OH}_{COOH}$	$a = 0.1$	$x \cdot 10^4 =$	5.99	3.01	1.50	0.75	—	—	—
	$b = 0.05$								
	$n = 0$	$K =$	10.15	10.14	10.28	10.37	—	10.24	$1.39 \cdot 10^{-6}$
$CHCl_2 . COOH$	$a = 0.05$	$x \cdot 10^4 =$	14.31	7.73	4.05	2.08	1.06	—	—
	$b = 0.05$								
	$n = 0$	$K =$	1.93	1.86	1.80	1.76	1.90	1.85	$1.6 \cdot 10^{-6}$

K_B (Mittel) $= 1.5 \cdot 10^{-6}$.

6. Benzylanilin.

Säure	Anfangskonzentr.	$v =$	20	40	80	160	320	K	K_B
1, 2-$C_6H_6<^{OH}_{COOH}$	$a = 0.1$	$x \cdot 10^4 =$	1.764	0.895	0.450	—	—	—	—
	$b = 0.05$								
	$n = 0$	$K =$	38.1	38.3	37.5	—	—	38	$1.91 \cdot 10^{-5}$
$CHCl_2 . COOH$	$a = 0.05$	$x \cdot 10^4 =$	6.41	3.26	1.64	0.83	0.42	—	—
	$b = 0.05$								
	$n = 0$	$K =$	6.51	6.41	6.44	6.48	(6.39)	6.46	$1.97 \cdot 10^{-5}$

K_B (Mittel) $= 1.94 \cdot 10^{-5}$.

7. Dimethylanilin.

Säure	Anfangskonzentr.	$v =$	20	40	80	160	320	K Mittel	K_B
1, 2-$C_6H_4<^{OH}_{COOH}$	$a = 0.05$	$x \cdot 10^4 =$	2.164	1.084	0.544	—	—	—	—
	$b = 0.05$								
	$n = 0$	$K =$	21.4	21.5	21.5	—	—	21.5	$6.1 \cdot 10^{-6}$
	$a = 0.05$	$x \cdot 10^4 =$	2.548	1.276	0.638	—	—	—	—
	$b = 0.05$								
	$n = 1.0$	$K =$	17.3	17.3	17.4	—	—	17.3	—
	$a = 0.05$	$x \cdot 10^4 =$	3.441	1.739	0.884	0.456	—	—	—
	$b = 0.05$								
	$n = 3.0$	$K =$	10.9	10.8	10.7	10.4	—	10.7	—
$CHCl_2 . COOH$	$a = 0.05$	$x \cdot 10^4 =$	9.68	5.02	2.55	1.29	0.65	—	—
	$b = 0.05$								
	$n = 0$	$K =$	3.74	3.69	3.70	3.71	3.69	3.70	$6.46 \cdot 10^{-6}$
	$a = 0.05$	$x \cdot 10^4 =$	10.63	5.56	2.84	1.44	—	—	—
	$b = 0.05$								
	$n = 1.0$	$K =$	2.84	2.80	2.75	2.74	—	2.78	—
	$a = 0.05$	$x \cdot 10^4 =$	12.21	6.49	3.38	1.75	0.91	—	—
	$b = 0.05$								
	$n = 3.0$	$K =$	1.94	1.91	1.84	1.77	1.74	1.84	—

K_B (Mittel) $= 6.28 \cdot 10^{-6}$.

8. *o*-Chloranilin.

Säure	Anfangskonzentration	$v =$	20	40	80	K Mittel	K_B
$CHCl_2 . COOH$	$a = 0.05$	$x \cdot 10^4 =$	1.999	1.002	0.504	—	—
	$b = 0.05$						
	$n = 0$	$K =$	23.9	24.0	23.8	23.9	$2.69 \cdot 10^{-4}$
	$a = 0.05$	$x \cdot 10^4 =$	2.821	1.525	—	—	—
	$b = 0.05$						
	$n = 3.0$	$K =$	13.5	12.5	—	13.0	—

$K_B = 2.7 \cdot 10^{-4}$.

9. *m*-Chloranilin.

Säuren	Anfangskonzentr.	$v =$	20	40	80	160	K	K_B
$CHCl_2 . COOH$	$a = 0{\cdot}05$	$x \cdot 10^4 =$	4·92	2·46	1·23	0·618	—	—
	$b = 0{\cdot}05$	$K =$	8·91	8·95	9·05	9·03	8·98	$3{\cdot}81 \cdot 10^{-5}$
	$n = 0$							
1, 3, 5-$C_6H_3(NO_2)_2COOH$	$a = 0{\cdot}05$	$x \cdot 10^4 =$	1·515	0·770	0·391	—	—	—
	$b = 0{\cdot}05$	$K =$	29·2	28·8	28·3	—	28·7	$3{\cdot}11 \cdot 10^{-5}$
	$n = 0$							
	$a = 0{\cdot}1$	$x \cdot 10^4 =$	2·10	1·07	0·542	—	—	—
	$b = 0{\cdot}05$	$K =$	29·7	29·2	28·8	—	29·2	$3{\cdot}01 \cdot 10^{-5}$
	$n = 0$							
1, 2, 4-$C_6H_3(NO_2)_2COOH$	$a = 0{\cdot}05$	$x \cdot 10^4 =$	3·75	1·89	0·953	0·481	—	—
	$b = 0{\cdot}05$	$K =$	10·9	10·8	10·9	10·6	10·8	$3{\cdot}83 \cdot 10^{-5}$
	$n = 0$							

K_B (Mittel) $= 3{\cdot}6 \cdot 10^{-5}$.

10. *p*-Chloranilin.

Säuren	Anfangskonzentr.	$v =$	20	40	80	160	320	K	K_B
1, 2-$C_6H_4<^{OH}_{COOH}$	$a = 0{\cdot}05$	$x \cdot 10^4 =$	1·616	0·807	0·406	—	—	—	—
	$b = 0{\cdot}05$	$K =$	29·2	29·3	29·2	—	—	29·2	$1{\cdot}13 \cdot 10^{-5}$
	$n = 0$								
	$a = 0{\cdot}05$	$x \cdot 10^4 =$	1·831	0·920	0·467	—	—	—	—
	$b = 0{\cdot}05$	$K =$	24·6	24·6	24·2	—	—	24·5	—
	$n = 1{\cdot}0$								
	$a = 0{\cdot}05$	$x \cdot 10^4 =$	2·225	1·120	0·57	—	—	—	—
	$b = 0{\cdot}05$	$K =$	17·6	17·6	17·2	—	—	17·5	—
	$n = 3{\cdot}0$								
$CHCl_2 . COOH$	$a = 0{\cdot}05$	$x \cdot 10^4 =$	7·86	4·00	2·01	1·01	0·509	—	—
	$b = 0{\cdot}05$	$K =$	4·99	4·97	4·99	5·08	5·00	5·00	$1{\cdot}18 \cdot 10^{-5}$
	$n = 0$								
	$a = 0{\cdot}10$	$x \cdot 10^4 =$	10·60	5·48	2·78	1·40	0·700	—	—
	$b = 0{\cdot}05$	$K =$	5·12	5·07	5·08	5·09	5·12	5·10	$1{\cdot}23 \cdot 10^{-5}$
	$n = 0$								
	$a = 0{\cdot}05$	$x \cdot 10^4 =$	8·38	4·30	2·18	1·11	0·570	—	—
	$b = 0{\cdot}05$	$K =$	4·07	4·05	4·03	4·05	3·92	4·04	—
	$n = 1{\cdot}0$								
	$a = 0{\cdot}05$	$x \cdot 10^4 =$	9·25	4·81	2·48	1·28	0·677	—	—
	$b = 0{\cdot}05$	$K =$	3·10	3·03	2·95	2·89	2·75	2·94	—
	$n = 3{\cdot}0$								
1, 2, 4-$C_6H_3(NO_2)_2COOH$	$a = 0{\cdot}05$	$x \cdot 10^4 =$	6·18	3·15	1·59	0·797	—	—	—
	$b = 0{\cdot}05$	$K =$	6·05	5·96	5·99	6·02	—	6·00	$1{\cdot}17 \cdot 10^{-5}$
	$n = 0$								
	$a = 0{\cdot}05$	$x \cdot 10^4 =$	7·34	3·83	1·98	1·02	—	—	—
	$b = 0{\cdot}05$	$K =$	3·97	3·84	3·75	3·64	—	3·80	—
	$n = 3{\cdot}0$								

K_B (Mittel) $= 1{\cdot}19 \cdot 10^{-5}$.

11. *o*-Bromanilin.

Säure	Anfangskonzentration	$v =$	20	40	80	K	K_B
$CHCl_2 . COOH$	$a = 0.05$	$x \cdot 10^4 =$	1.728	0.869	0.444	—	—
	$b = 0.05$						
	$n = 0$	$K =$	27.9	28.0	27.7	27.7	$3.62 \cdot 10^{-4}$

$K_B = 3.62 \cdot 10^{-4}$.

12. *m*-Bromanilin.

Säuren	Anfangskonzentr.	$v =$	20	40	80	160	K	K_B
1,2,4-$C_6H_3(NO_2)_2COOH$	$a = 0.05$	$x \cdot 10^4 =$	3.574	1.804	0.909	0.460	—	—
	$b = 0.05$							
	$n = 0$	$K =$	11.5	11.5	11.4	11.3	11.4	$4.22 \cdot 10^{-5}$
$CHCl_2 . COOH$	$a = 0.05$	$x \cdot 10^4 =$	4.697	2.347	1.172	0.590	—	—
	$b = 0.05$							
	$n = 0$	$K =$	9.39	9.44	9.56	9.49	9.47	$4.23 \cdot 10^{-5}$

K_B (Mittel) $= 4.23 \cdot 10^{-5}$.

13. *p*-Bromanilin.

Säuren	Anfangskonzentr.	$v =$	20	40	80	160	320	K	K_B
1,2-$C_6H_4<^{OH}_{COOH}$	$a = 0.05$	$x \cdot 10^4 =$	1.397	0.701	0.354	—	—	—	—
	$b = 0.05$								
	$n = 0$	$K =$	34.0	34.0	33.7	—	—	33.9	$1.52 \cdot 10^{-5}$
	$a = 0.05$	$x \cdot 10^4 =$	1.580	0.797	0.408	—	—	—	—
	$b = 0.05$								
	$n = 1.0$	$K =$	28.7	28.5	27.9	—	—	28.4	—
	$a = 0.05$	$x \cdot 10^4 =$	1.924	0.971	0.496	—	—	—	—
	$b = 0.05$								
	$n = 3.0$	$K =$	20.5	20.4	20.0	—	—	20.3	—
$CHCl_2 . COOH$	$a = 0.05$	$x \cdot 10^4 =$	7.02	3.56	1.79	0.896	0.451	—	—
	$b = 0.05$								
	$n = 0$	$K =$	5.79	5.78	5.81	5.87	5.78	5.80	$1.59 \cdot 10^{-5}$
	$a = 0.05$	$x \cdot 10^4 =$	7.52	3.84	1.94	0.986	0.510	—	—
	$b = 0.05$								
	$n = 1.0$	$K =$	4.74	4.72	4.67	4.71	4.48	4.66	—
	$a = 0.05$	$x \cdot 10^4 =$	8.42	4.36	2.24	1.16	0.617	—	—
	$b = 0.05$								
	$n = 3.0$	$K =$	3.56	3.50	3.43	3.32	3.10	3.38	—

K_B (Mittel) $= 1.56 \cdot 10^{-5}$.

14. α-Naphthylamin.

Säuren	Anfangskonzentr.	$x =$	20	40	80	160	320	K Mittel	K_B
$1,2\text{-}C_6H_4{<}^{OH}_{COOH}$	$a = 0{\cdot}05$	$x \cdot 10^4 =$	2·375	1·190	0·595	—	—	—	—
	$b = 0{\cdot}05$								
	$n = 0$	$K =$	19·4	19·5	19·6	—	—	19·5	$5{\cdot}02 \cdot 10^{-6}$
$1,3,5\text{-}C_6H_3(NO_2)_2COOH$	$a = 0{\cdot}05$	$x \cdot 10^4 =$	3·452	1·784	0·900	0·458	—	—	—
	$b = 0{\cdot}05$								
	$n = 0$	$K =$	12·0	11·7	11·7	11·4	—	11·7	$5{\cdot}0 \cdot 10^{-6}$
$CHCl_2 . COOH$	$a = 0{\cdot}05$	$x \cdot 10^4 =$	10·07	5·24	2·67	1·35	0·681	—	—
	$b = 0{\cdot}05$								
	$n = 0$	$K =$	3·53	3·48	3·46	3·46	3·47	3·47	$5{\cdot}68 \cdot 10^{-6}$

K_B (Mittel) $= 5{\cdot}2 \cdot 10^{-6}$.

15. β-Naphthylamin.

Säuren	Anfangskonzentr.	$x =$	20	40	80	160	320	K Mittel	K_B
$1,2\text{-}C_6H_4{<}^{OH}_{COOH}$	$a = 0{\cdot}05$	$x \cdot 10^4 =$	3·042	1·525	0·764	—	—	—	—
	$b = 0{\cdot}05$								
	$n = 0$	$K =$	14·9	14·9	15·0	—	—	14·9	$2{\cdot}94 \cdot 10^{-6}$
	$a = 0{\cdot}05$	$x \cdot 10^4 =$	3·365	1·693	0·854	—	—	—	—
	$b = 0{\cdot}05$								
	$n = 1{\cdot}0$	$K =$	12·7	12·7	12·7	—	—	12·7	—
	$a = 0{\cdot}05$	$x \cdot 10^4 =$	3·918	1·982	1·000	—	—	—	—
	$b = 0{\cdot}05$								
	$n = 3{\cdot}0$	$K =$	9·42	9·32	9·32	—	—	9·35	—
$1,3,5\text{-}C_6H_3(NO_2)_2COOH$	$a = 0{\cdot}05$	$x \cdot 10^4 =$	4·447	2·308	1·174	0·594	—	—	—
	$b = 0{\cdot}05$								
	$n = 0$	$K =$	8·96	8·73	8·63	8·55	—	8·72	$2{\cdot}78 \cdot 10^{-6}$
$CHCl_2 . COOH$	$a = 0{\cdot}05$	$x \cdot 10^4 =$	11·73	6·22	3·21	1·64	0·832	—	—
	$b = 0{\cdot}05$								
	$n = 0$	$K =$	2·77	2·70	2·63	2·62	2·64	2·67	$3{\cdot}36 \cdot 10^{-6}$
	$a = 0{\cdot}05$	$x \cdot 10^4 =$	12·10	6·44	3·34	1·72	0·878	—	—
	$b = 0{\cdot}05$								
	$n = 1{\cdot}0$	$K =$	2·27	2·22	2·14	2·13	2·16	2·18	—

K_B (Mittel) $= 3{\cdot}03 \cdot 10^{-6}$.

16. Pyridin.

Säuren	Anfangskonzentr.	$v =$	10	20	40	80	160	320	K Mittel	K_B
$1,2\text{-}C_6H_4{<}^{OH}_{COOH}$	$a = 0{\cdot}1$	$x \cdot 10^4 =$	5·88	2·94	1·47	0·731	0·367	—	—	–
	$b = 0{\cdot}1$									
	$n = 0$	$K =$	15·3	15·4	15·6	15·7	15·6	—	15·5	3·18
	$a = 0{\cdot}05$	$x \cdot 10^4 =$	—	—	2·897	1·469	0·729	—	—	–
	$b = 0{\cdot}025$									
	$n = 3{\cdot}0$	$K =$	—	—	8·89	8·82	8·95	—	8·89	–
$1,3,5\text{-}C_6H_3(NO_2)_2COOH$	$a = 0{\cdot}05$	$x \cdot 10^4 =$	—	4·634	2·327	1·163	0·583	—	—	–
	$b = 0{\cdot}05$									
	$n = 0$	$K =$	—	8·55	8·65	8·71	8·73	—	8·66	2·7·1
	$a = 0{\cdot}05$	$x \cdot 10^4 =$	—	5·107	2·575	1·291	0·651	—	—	–
	$b = 0{\cdot}05$									
	$n = 1{\cdot}0$	$K =$	—	7·32	7·31	7·38	7·36	—	7·34	–
	$a = 0{\cdot}05$	$x \cdot 10^4 =$	—	6·020	3·050	1·536	0·780	—	—	–
	$b = 0{\cdot}05$									
	$n = 3{\cdot}0$	$K =$	—	5·08	5·07	5·09	5·08	—	5·08	–
$CHCl_2 . COOH$	$a = 0{\cdot}05$	$x \cdot 10^4 =$	—	12·70	6·55	3·324	1·672	0·841	—	–
	$b = 0{\cdot}05$									
	$n = 0$	$K =$	—	2·42	2·49	2·49	2·48	(2·60)	2·47	2·88·1
	$a = 0{\cdot}05$	$x \cdot 10^4 =$	—	13·42	6·94	3·54	1·79	0·910	—	–
	$b = 0{\cdot}05$									
	$n = 1{\cdot}0$	$K =$	—	1·87	1·95	1·94	1·97	(2·04)	1·93	–
$1,2,4\text{-}C_6H_3(NO_2)_2COOH$	$a = 0{\cdot}05$	$x \cdot 10^4 =$	—	10·33	5·34	2·71	1·36	0·688	—	–
	$b = 0{\cdot}05$									
	$n = 0$	$K =$	—	2·93	2·95	2·94	3·00	3·01	2·96	2·82·1

K_B (Mittel) $= 2{\cdot}8 \cdot 10^{-6}$

17. α-Pikolin.

Säuren	Anfangskonzentr.	$v =$	20	40	80	160	320	K Mittel	K_B
$1,2\text{-}C_6H_4{<}^{OH}_{COOH}$	$a = 0{\cdot}05$	$x \cdot 10^4 =$	6·066	3·048	1·522	0·761	—	—	—
	$b = 0{\cdot}05$								
	$n = 0$	$K =$	6·72	6·75	6·87	6·90	—	6·81	$6{\cdot}1 \cdot 10^{-7}$
	$a = 0{\cdot}1$	$x \cdot 10^4 =$	8·330	4·240	2·126	1·068	0·540	—	—
	$b = 0{\cdot}05$								
	$n = 0$	$K =$	6·78	6·77	6·80	6·90	6·84	6·82	$6{\cdot}1 \cdot 10^{-7}$
	$a = 0{\cdot}05$	$x \cdot 10^4 =$	6·644	3·348	1·679	0·843	—	—	—
	$b = 0{\cdot}05$								
	$n = 1{\cdot}0$	$K =$	5·67	5·71	5·79	5·86	—	5·76	—
	$a = 0{\cdot}05$	$x \cdot 10^4 =$	7·873	4·005	2·018	1·016	—	—	—
	$b = 0{\cdot}05$								
	$n = 3{\cdot}0$	$K =$	3·97	3·97	3·95	4·01	—	3·98	—
$1,3,5\text{-}C_6H_3(NO_2)_2COOH$	$a = 0{\cdot}05$	$x \cdot 10^4 =$	8·778	4·500	2·273	1·143	0·578	—	—
	$b = 0{\cdot}05$								
	$n = 0$	$K =$	3·82	3·75	3·83	3·86	3·85	3·82	$5{\cdot}31 \cdot 10^{-7}$
	$a = 0{\cdot}05$	$x \cdot 10^4 =$	9·34	4·81	2·44	1·23	0·623	—	—
	$b = 0{\cdot}05$								
	$n = 1{\cdot}0$	$K =$	3·28	3·26	3·23	3·31	3·34	3·28	—
	$a = 0{\cdot}05$	$x \cdot 10^4 =$	10·44	5·43	2·77	1·405	0·713	—	—
	$b = 0{\cdot}05$								
	$n = 3{\cdot}0$	$K =$	2·28	2·24	2·25	2·26	2·26	2·26	—

K_B (Mittel) $= 5{\cdot}7 \cdot 10^{-7}$.

18. β-Pikolin.

Säuren	Anfangskonzentr.	$v =$	20	40	80	160	320	K Mittel	K_B
1, 2-$C_6H_4<^{OH}_{COOH}$	$a = 0.05$	$x \cdot 10^4 =$	7.877	4.018	2.026	1.019	0.514	—	—
	$b = 0.05$								
	$n = 0$	$K =$	4.83	4.79	4.80	4.88	4.85	4.84	$3.08 \cdot 10^{-7}$
1, 3, 5-$C_6H_3(NO_2)_2COOH$	$a = 0.05$	$x \cdot 10^4 =$	10.59	5.522	2.823	1.430	0.722	—	—
	$b = 0.05$								
	$n = 0$	$K =$	2.88 ·	2.77	2.76	2.83	2.84	2.82	$2.91 \cdot 10^{-7}$

K_B (Mittel) $= 3.0 \cdot 10^{-7}$.

19. Sym. Kollidin.

Säuren	Anfangskonzentr.	$v =$	20	40	80	160	320	K Mittel	K_B
$C_6H_5 . COOH$	$a = 0.05$	$x \cdot 10^4 =$	5.386	2.730	1.371	0.690	0.350	—	—
	$b = 0.05$								
	$n = 0$	$K =$	7.01	7.09	7.10	7.09	7.0	7.06	$1.89 \cdot 10^{-8}$
$C_6H_5 . CH_2 . COOH$	$a = 0.05$	$x \cdot 10^4 =$	5.407	2.748	1.379	0.691	0.349	—	—
	$b = 0.05$								
	$n = 0$	$K =$	6.90	6.95	6.96	7.00	6.93	6.95	$1.92 \cdot 10^{-8}$

K_B (Mittel) $= 1.9 \cdot 10^{-8}$.

20. Aldehydkollidin.

Säuren	Anfangskonzentr.	$v =$	20	40	80	160	320	K Mittel	K_B
1, 2-$C_6H_4<^{OH}_{COOH}$	$a = 0.05$	$x \cdot 10^4 =$	8.395	4.306	2.178	1.094	0.551	—	—
	$b = 0.05$								
	$n = 0$	$K =$	4.41	4.38	4.36	4.45	4.44	4.41	$2.56 \cdot 10^{-7}$
1, 3, 5-$C_6H_3(NO_2)_2COOH$	$a = 0.05$	$x \cdot 10^4 =$	11.37	5.985	3.081	1.562	0.787	—	—
	$b = 0.05$								
	$n = 0$	$K =$	2.56	2.45	2.42	2.49	2.51	2.49	$2.26 \cdot 10^{-7}$

K_B (Mittel) $= 2.4 \cdot 10^{-7}$.

21. Chinolin.

Säuren	Anfangskonzentr.	$v =$	20	40	80	160	320	K Mittel	K_B
CH_2Cl_2COOH	$a = 0.05$	$x \cdot 10^4 =$	9.439	4.842	2.446	1.228	0.618	—	—
	$b = 0.05$								
	$n = 0$	$K =$	3.81	3.87	3.88	3.93	3.93	3.89	$7.13 \cdot 10^{-6}$
	$a = 0.05$	$x \cdot 10^4 =$	10.04	5.172	2.632	1.335	0.681	—	—
	$b = 0.05$								
	$n = 1.0$	$K =$	3.12	3.12	3.08	3.13	3.10	3.11	—
$1,2\text{-}C_6H_4{<}^{OH}_{COOH}$	$a = 0.05$	$x \cdot 10^4 =$	2.015	1.007	0.505	—	—	—	—
	$b = 0.05$								
	$n = 0$	$K =$	23.0	23.3	23.2	—	—	23.2	$7.10 \cdot 10^{-6}$
	$a = 0.05$	$x \cdot 10^4 =$	2.271	1.141	0.576	—	—	—	—
	$b = 0.05$								
	$n = 1.0$	$K =$	19.6	19.6	19.4	—	—	19.5	—
	$a = 0.05$	$x \cdot 10^4 =$	2.800	1.408	0.711	—	—	—	—
	$b = 0.05$								
	$n = 3.0$	$K =$	13.7	13.7	13.6	—	—	13.7	—
$1,3,5\text{-}C_6H_3(NO_2)_2COOH$	$a = 0.05$	$x \cdot 10^4 =$	3.122	1.585	0.798	—	—	—	—
	$b = 0.05$								
	$n = 0$	$K =$	13.4	13.3	13.3	—	—	13.3	$6.6 \cdot 10^{-6}$
	$a = 0.25$	$x \cdot 10^4 =$	—	1.748	0.888	0.452	—	—	—
	$b = 0.25$								
	$n = 1.0$	$K =$	—	11.4	11.3	11.1	—	11.3	—

K_B (Mittel) $= 6.9 \cdot 10^{-6}$.

22. Chinaldin.

Säuren	Anfangskonzentr.	$v =$	20	40	80	160	320	K Mittel	K_B
$1,2\text{-}C_6H_4{<}^{OH}_{COOH}$	$a = 0.05$	$x \cdot 10^4 =$	5.168	2.599	1.300	0.651	—	—	—
	$b = 0.05$								
	$n = 0$	$K =$	8.16	8.16	8.26	8.29	—	8.22	$8.9 \cdot 10^{-7}$
$1,3,5\text{-}C_6H_3(NO_2)_2COOH$	$a = 0.05$	$x \cdot 10^4 =$	7.394	3.818	1.938	0.976	0.491	—	—
	$b = 0.05$								
	$n = 0$	$K =$	4.81	4.70	4.71	4.85	4.71	4.76	$8.27 \cdot 10^{-7}$

K_B (Mittel) $= 8.6 \cdot 10^{-7}$.

23. Imidazol (Glyoxalin).

Säuren	Anfangskonzentr.	$v =$	10	20	40	80	160	320	K Mittel	K_B
$C_6H_5 . COOH$	$a = 0.05$	$x \cdot 10^4 =$	15.27	7.89	4.00	2.01	1.00	0.502	—	—
	$b = 0.05$									
	$n = 0$	$K =$	4.23	4.28	4.36	4.41	4.49	4.51	4.38	$7.27 \cdot 10^{-9}$
$C_6H_5 . CH_2 . COOH$	$a = 0.05$	$x \cdot 10^4 =$	15.16	7.89	4.02	2.02	1.01	0.507	—	—
	$b = 0.05$									
	$n = 0$	$K =$	4.22	4.22	4.27	4.32	4.38	4.42	4.30	$7.34 \cdot 10^{-9}$

K_B (Mittel) $= 7.3 \cdot 10^{-9}$.

C. Diskussion der Resultate.

a) Der Einfluss der Konstitution und des Lösungsmittels auf die Stärke der Basen.

Zunächst seien einige Fälle von konstitutioneller Beeinflussung der Stärke der Basen hervorgehoben. Die Stellung substituierender Gruppen im Anilinmolekül wirkt sowohl bei Eintritt von Methyl, wie von Chlor und Brom in der Weise, dass die Orthoverbindung die schwächste, die Paraverbindung die stärkste Base ist. Dies wurde sowohl in Methyl- wie in Äthylalkohol nachgewiesen. In Wasser ist gleichfalls *o*-Toluidin die schwächste, *p*-Toluidin die stärkste Base, für die Halogenaniline ist dies für die Reihenfolge von Meta und Para quantitativ nachgewiesen, der besonders schwache basische Charakter der Orthohalogenaniline ist schon lange bekannt. α-Naphthylamin ist in den Alkoholen schwächer als β-Naphthylamin, was auch mit dem Verhalten in wässeriger Lösung übereinstimmt.

Von den beiden untersuchten Pikolinen erwies sich die α-Verbindung in beiden Alkoholen schwächer als die β-Verbindung. Nun finden sich für α-Pikolin in wässeriger Lösung verschiedene Angaben in der Literatur. Goldschmidt und Salcher[1]) gaben aus Leitfähigkeitsmessungen $\varkappa$, die Affinitätskonstante zu $4{\cdot}5 \cdot 10^{-8}$ an, führen aber diese Zahl mit einem Fragezeichen an, da die Leitfähigkeit sehr klein, die Messungen daher unsicher waren. Constam und White[2]) haben später aus der Hydrolyse des Pikrats $3 \cdot 10^{-8}$ berechnet, also in ziemlich guter Übereinstimmung mit der zuerst genannten Zahl. Dagegen fand Yukichi Osaka[3]) reaktionskinetisch aus der Beschleunigung der Rotationsänderung der α-Glukose die Affinitätskonstante zu $4{\cdot}6 \cdot 10^{-9}$. Für β-Pikolin liegt eine einzige Angabe vor, Constam und White[4]) fanden $\varkappa = 1 \cdot 10^{-8}$, und zwar aus der Hydrolyse des Pikrates. Nach den vorliegenden Angaben scheint es demnach unsicher, welches der beiden Isomeren in Wasser die stärkere Base ist. Nun liegen im hiesigen Laboratorium ausgeführte Versuche über die aminolytischen Konstanten der beiden Basen in Anilin- und *p*-Toluidinlösung vor, die deutlich darauf hinweisen, dass auch in diesen Lösungsmitteln das β-Pikolin stärker ist als die α-Base. Aus den älteren Versuchen über Aminolyse[5]) zeigt es sich schon, dass das Verhältnis $\frac{\text{Aminolytische Konstante in Anilin}}{\text{Affinitätskonstante in Wasser}}$

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **29**, 114 (1899).
[2]) Amer. Chem. Journ. **29**, 1 (1903).
[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **35**, 694 (1900).
[4]) Loc. cit.
[5]) Goldschmidt und Salcher, loc. cit.

bei Annahme der Zahl $4{\cdot}5 \cdot 10^{-8}$ viel kleiner ausfällt, als bei allen übrigen untersuchten Basen, während die Zahl von Osaka ein viel plausibleres Resultat gibt. Weiter unten wird gezeigt werden, dass das Verhältnis der K_B-Werte für Wasser einerseits, für die beiden Alkohole andererseits bei α-Pikolin viel bessere Übereinstimmung mit anderen Basen zeigt, wenn man von dem von Osaka gefundenen Wert ausgeht.

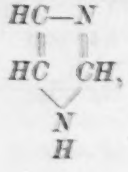
Chinaldin ist stärker als Chinolin, wie dies auch in wässeriger Lösung der Fall ist, das symmetrische Trimethylpyridin ist in beiden Alkoholen stärker, als das isomere α-Methyl-β'-Äthylpyridin (Aldehydkollidin). Zwar liegt für letztere Base keine Bestimmung der Affinitätsgrösse in Wasser vor, hingegen sind im hiesigen Laboratorium Versuche über das Verhalten der beiden Isomeren in Anilin und *p*-Toluidin vorgenommen worden, wonach sym. Kollidin viel stärker ist als Aldehydkollidin.

Imidazol, das von den untersuchten Basen die stärkste in wässeriger Lösung ist, zeigt sich auch in den beiden Alkoholen als die stärkste Base.

In der Zusammenstellung 1 sind die Mittelwerte für K_B in Äthyl- und Methylalkohol, sowie in Wasser aufgeführt, daneben das gegenseitige Verhältnis dieser K_B-Werte.

Die K_B-Werte in wässeriger Lösung sind aus den Affinitätskonstanten der betreffenden Basen durch Division in $1{\cdot}2 \cdot 10^{-14}$, der Affinitätskonstante des Wasses bei 25°, berechnet. Die Literatur über diese Affinitätskonstanten ist in den Fussnoten angegeben.

Betrachtet man das Verhältnis der K_B in Äthyl- und Methylalkohol, so sieht man, dass bei allen Basen K_B in Äthylalkohol grösser ist, als in Methylalkohol, d. h. die Basen sind in Äthylalkohol schwächer als in Methylalkohol. Das Verhältnis der beiden K_B ist aber nicht konstant. Während es für Anilin und seine Kernsubstitutionsprodukte um die Zahl 2 schwankt, ist es bei den beiden Naphthylaminen beträchtlich kleiner, ungefähr 1·6. Bei den sekundären Anilinbasen, Methyl-, Äthyl- und Benzylanilin, liegt es um 3·5 und steigt beim Dimethylanilin sogar über 6. Die untersuchten fünf Pyridinbasen zeigen ein Verhältnis der beiden K_B, das um 5 herum liegt, bei den beiden Chinolinbasen ist es nahe an 4. Das Imidazol



Zusammenstellung 1.

Base	K_B			$\frac{C_2H_6O}{CH_4O}$	$\frac{H_2O}{C_2H_6O}$	$\frac{H_2O}{CH_4O}$
	C_2H_6O	CH_4O	H_2O			
Anilin[1]	$2 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$2{\cdot}4 \cdot 10^{-5}$	2·0	12·0	24
o-Toluidin[1]	$2{\cdot}5 \cdot 10^{-6}$	$1{\cdot}2 \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^{-5}$	2·1	16	35
m-Toluidin[1]	$1{\cdot}3 \cdot 10^{-6}$	$6{\cdot}1 \cdot 10^{-7}$	$2{\cdot}1 \cdot 10^{-5}$	2·1	16·1	34·4
p-Toluidin[1]	$5{\cdot}4 \cdot 10^{-7}$	$2{\cdot}8 \cdot 10^{-7}$	$6{\cdot}9 \cdot 10^{-6}$	1·9	12·8	24·6
o-Chloranilin	$5{\cdot}5 \cdot 10^{-4}$	$2{\cdot}7 \cdot 10^{-4}$	—	2·0	—	—
m-Chloranilin[2]	$6{\cdot}1 \cdot 10^{-5}$	$3{\cdot}6 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-4}$	1·6	4·8	8·4
p-Chloranilin[3]	$2{\cdot}2 \cdot 10^{-5}$	$1{\cdot}2 \cdot 10^{-5}$	$1{\cdot}2 \cdot 10^{-3}$	1·8	5·5	10
o-Bromanilin	$8{\cdot}3 \cdot 10^{-4}$	$3{\cdot}6 \cdot 10^{-4}$	—	2·3	—	—
m-Bromanilin[3]	$6{\cdot}9 \cdot 10^{-5}$	$3{\cdot}8 \cdot 10^{-5}$	$3{\cdot}2 \cdot 10^{-4}$	1·8	4·6	8·4
p-Bromanilin[3]	$2{\cdot}9 \cdot 10^{-5}$	$1{\cdot}56 \cdot 10^{-5}$	$1{\cdot}4 \cdot 10^{-4}$	1·86	4·8	8·9
α-Naphthylamin[4]	$7{\cdot}8 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$1{\cdot}3 \cdot 10^{-4}$	1·56	16·7	26
β-Naphthylamin[4]	$4{\cdot}6 \cdot 10^{-6}$	$2{\cdot}85 \cdot 10^{-6}$	$6{\cdot}3 \cdot 10^{-5}$	1·61	13·9	22·1
Methylanilin[5]	$1{\cdot}3 \cdot 10^{-5}$	$3{\cdot}55 \cdot 10^{-6}$	$5{\cdot}7 \cdot 10^{-5}$	3·6	4·4	16
Äthylanilin[5]	$4{\cdot}7 \cdot 10^{-5}$	$1{\cdot}5 \cdot 10^{-6}$	$1{\cdot}2 \cdot 10^{-4}$	3·1	2·55	8·0
Benzylanilin	$6{\cdot}6 \cdot 10^{-5}$	$1{\cdot}9 \cdot 10^{-5}$	—	3·5	—	—
Dimethylanilin[6]	$4 \cdot 10^{-5}$	$6{\cdot}3 \cdot 10^{-6}$	$6{\cdot}7 \cdot 10^{-6}$	6·9	0·17	1·1
Pyridin[7]	$1{\cdot}9 \cdot 10^{-5}$	$2{\cdot}9 \cdot 10^{-6}$	$5{\cdot}7 \cdot 10^{-6}$	4·76	0·41	2·0
α-Pikolin[8]	$2{\cdot}9 \cdot 10^{-6}$	$5{\cdot}7 \cdot 10^{-7}$	$2{\cdot}6 \cdot 10^{-6}$	5·26	0·87	4·6
β-Pikolin[9]	$1{\cdot}3 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-7}$	$1{\cdot}2 \cdot 10^{-6}$	4·4	0·92	4·0
s-Kollidin[7]	$9{\cdot}1 \cdot 10^{-8}$	$1{\cdot}9 \cdot 10^{-8}$	$5 \cdot 10^{-8}$	4·75	0·59	2·64
Aldehydkollidin	$1{\cdot}1 \cdot 10^{-6}$	$2{\cdot}4 \cdot 10^{-7}$	—	4·75	—	—
Chinolin[6]	$2{\cdot}6 \cdot 10^{-5}$	$6{\cdot}9 \cdot 10^{-6}$	$1{\cdot}2 \cdot 10^{-5}$	3·65	0·47	1·7
Chinaldin[6]	$3{\cdot}4 \cdot 10^{-6}$	$8{\cdot}6 \cdot 10^{-7}$	$3 \cdot 10^{-6}$	3·95	0·88	3·5
Imidazol[10]	$2 \cdot 10^{-8}$	$7{\cdot}3 \cdot 10^{-9}$	$1 \cdot 10^{-7}$	2·7	5·0	13·7

[1] G. Bredig, Zeitschr. f. physik. Chemie **13**, 322 (1894). Bredigs Zahlen werden von den meisten späteren Beobachtern bestätigt. Die von Bourgeaud und Dondelinger (siehe Fussnote 5) angegebene Zahl für *p*-Toluidin, $4 \cdot 10^{-10}$, ist entschieden viel zu niedrig.

[2] B. Flürscheim, Journ. Chem. Soc. **97**, 84 (1910) findet $3{\cdot}5 \cdot 10^{-11}$, H. Goldschmidt und M. Mündler, Ber. **35**, 3549 (1902) finden $4{\cdot}4 \cdot 10^{-11}$ (umgerechnet für $z_{H_2O} = 1{\cdot}2 \cdot 10^{-14}$). Wir haben bei der Berechnung von K_B das Mittel $4 \cdot 10^{-11}$ benutzt.

[3] B. Flürscheim, loc. cit.

[4] B. Flürscheim, Journ. Chem. Soc. **95**, 718 (1909).

[5] Bourgeaud und Dondelinger, Compt. rend. **179**, 1159 (1924); Bull. Soc. Chim. 4. Ser., **37—38**, 277 (1925).

[6] Nach G. Bredig (Privatmitteilung).

[7] H. Goldschmidt und Salcher, Zeitschr. f. physik. Chemie **29**, 115 (1899), Lundèn.

[8] Y. Osaka, Zeitschr. f. physik. Chemie **35**, 694 (1900).

[9] Constam und White, Amer. Chem. Journ. **29**, 1 (1903).

[10] G. Dedichen, Ber. **39**, 1381 (1906).

die stärkste der untersuchten Basen, zeigt einen Wert 2·7, also einen Wert, der unter dem der übrigen sekundären und tertiären Basen liegt und sich dem der primären Anilinbasen nähert.

Geht man zu dem Verhältnis der K_B in Wasser zu den K_B in Methylalkohol über, so sieht man, dass dies stets eine Zahl grösser als 1 ist, die Basen sind also alle in Methylalkohol stärker als in Wasser, das Basenion ist weniger dissoziiert. Indessen ist das Verhältnis $\frac{K_{B\,(H_2O)}}{K_{B\,(CH_4O)}}$ grossen Schwankungen unterworfen. Bei Anilin und den drei Toluidinen liegt es um 30 herum, während die sechs untersuchten Monohalogenaniline einen um 9 schwankenden Wert zeigen. Bei den Naphthylaminen steigt es wieder an, auch Methylanilin hat einen höheren Wert, vorausgesetzt, dass das K_B für Wasser richtig ist. Bei Dimethylanilin ist das K_B-Verhältnis beinahe gleich 1, also die Dissoziationskonstante des Basenions ist in beiden Lösungsmitteln gleich gross. Freilich liegen die Angaben über die Affinitätsgrösse der Base in Wasser weit auseinander. Wir haben die von Bredig bestimmte hydrolytische Konstante $6{\cdot}7 \cdot 10^{-6}$, die er dem Einen von uns vor bald drei Dezennien zur Verfügung stellte, benutzt. In der letzten Zeit haben Bourgeaud und Dondelinger (loc. cit.) einen viel niedrigeren Wert für die Affinitätskonstante angegeben, woraus sich K_B zu $1{\cdot}2 \cdot 10^4$ berechnet. Daraus würde allerdings das Verhältnis 19 folgen. Es ist schwer zu entscheiden, für welche Zahl die grössere Wahrscheinlichkeit spricht. Für Bredigs Zahl scheint zu sprechen, dass auch die anderen tertiären Basen ein kleineres K_B-Verhältnis zeigen als die übrigen. Dies ist sowohl bei den Pyridin- wie bei den Chinolinbasen der Fall. Das Imidazol zeigt auch hier eine Stellung zwischen den tertiären und den primären Basen.

Betrachtet man das Verhältnis der K_B-Werte in Wasser und Äthylalkohol bei den einzelnen Basen, so findet man, dass bei einem grossen Teil derselben $\frac{K_{B\,(H_2O)}}{K_{B\,(C_2H_6O)}}$ kleiner als 1 ist. Es gibt also Basen, die in wässeriger Lösung stärker sind als in Äthylalkohol, während bei anderen die Dissoziation des Basenions in Wasser stärker ist, als in Äthylalkohol. Zu dieser letzteren Klasse gehören Anilin und die übrigen untersuchten primären Basen, die sekundären und Imidazol. Wenn man auch vom Dimethylanilin, für welches die Affinitätskonstante noch zweifelhaft ist, absieht, so weisen alle tertiären Basen der Pyridin- und Chinolinreihe ein Verhältnis $\frac{K_{B\,(H_2O)}}{K_{B\,(C_2H_6O)}}$ auf, das kleiner als 1 ist.

Pyridin und die sich anschliessenden Basen haben in wässeriger Lösung eine stärkere Tendenz zur Addition eines *H*-Ions, als in äthylalkoholischer.

b) Der Einfluss von Wasserzusätzen auf die Alkoholyse von Salzen.

In der Abhandlung von 1921[1]) wurde der Einfluss von Wasserzusätzen auf die Alkoholyse von Salzen in äthylalkoholischer Lösung untersucht. Es zeigte sich allgemein, dass unter diesen Umständen die Alkoholyse zurückgeht. Dieser Rückgang der Alkoholyse ist aber bedeutend kleiner als er sein sollte, wenn man die durch den Wasserzusatz erhöhte Dissoziation der Säure als Ursache dieses Rückgangs ansieht. Unter der Voraussetzung, dass die Base nicht direkt mit den Lösungsmitteln reagiert, wurde damals eine Theorie entwickelt, die unter Anwendung der früher abgeleiteten Formel

$$K_n = \frac{K_0}{\sqrt{1 + 0{\cdot}9\,n + 0{\cdot}3\,n^2}}$$

folgendes Verhältnis der Werte K_0, K_1 und K_3 (der alkoholytischen Konstanten der Salze bei 0, 1 und 3 Mol Wasserzusatz) geben sollten:

$$\frac{K_0}{K_1} = 1.45; \qquad \frac{K_0}{K_3} = 2{\cdot}53.$$

In Zusammenstellung 2 sind die bei den verschiedenen Kombinationen Base—Säure gefundenen Quotienten, wie sie sich aus den Versuchen in äthylalkoholischer Lösung ergeben haben, mitgeteilt. Hierbei sind die in der Abhandlung von 1921 veröffentlichten Werte mitgenommen. Diese betreffen die Basen Anilin, *p*-Toluidin, Mono- und Dimethylanilin. *o*- und *m*-Toluidin sind ausgelassen, da für diese Basen nur K_2, nicht K_1 oder K_3 bestimmt wurden. Ebenso wurden die Werte für *o*-Chloranilin und *o*-Bromanilin nicht mitgenommen, da die *K*-Werte für diese Basen bei Wasserzusatz nicht konstant waren, sondern mit wachsender Verdünnung stark fielen, offenbar, weil die Leitfähigkeit der freien Säure bei der geringen Salzkonzentration zu gross war, um vernachlässigt zu werden.

Vergleicht man in der Zusammenstellung 2 die Quotienten $\frac{K_0}{K_1}$ und $\frac{K_0}{K_3}$ für die verschiedenen Basen, so sieht man, dass die Übereinstimmung mit den theoretisch berechneten eine nicht sehr befriedigende ist, besonders was $\frac{K_0}{K_3}$ anbelangt. Bei einem Teil der Basen fällt $\frac{K_0}{K_3}$

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **99**, 116 (1921).

Zusammenstellung 2.

Der Einfluss von Wasserzusätzen auf K und K_B in Äthylalkohollösungen.

Base	Säure	$\frac{K_0}{K_1}$	$\frac{K_0}{K_3}$	K_{B_0}	K_{B_1}	K_{B_3}
Anilin	Salicylsäure	1·42	2·28		2·1 · 10⁻⁶	2·4 · 10⁻⁶
	o-Nitrobenzoesäure	1·34	2·07		2·1 · 10⁻⁶	2·7 · 10⁻⁶
	m-Nitrobenzoesäure	1·38	2·11		2·3 · 10⁻⁶	2·9 · 10⁻⁶
	p-Nitrobenzoesäure	1·36	2·20		2·5 · 10⁻⁶	2·8 · 10⁻⁶
	2, 4-Dinitrobenzoesäure	1·22	2·05	2 · 10⁻⁶	2·3 · 10⁻⁶	2·5 · 10⁻⁶
	Benzoesäure	1·39	2·19		(2·7) · 10⁻⁶	(3·3) · 10⁻⁶
	Ameisensäure	1·39	2·15		(2·6) · 10⁻⁶	(3·2) · 10⁻⁶
	Dichloressigsäure	1·32	2·25		2·2 · 10⁻⁶	2·8 · 10⁻⁶
	Trichlorbuttersäure	1·41	2·09		2·2 · 10⁻⁶	2·7 · 10⁻⁶
p-Toluidin	Salicylsäure	1·38	2·10	5·4 · 10⁻⁷	5·8 · 10⁻⁷	7·5 · 10⁻⁷
	Trichlorbuttersäure	1·27	2·05		7·5 · 10⁻⁷	9·2 · 10⁻⁷
Methylanilin	Salicylsäure	—	2·95	1·3 · 10⁻⁵	—	8·8 · 10⁻⁶
	Dichloressigsäure	—	3·03		—	8·8 · 10⁻⁶
Dimethylanilin	Salicylsäure	—	3·42		—	2·4 · 10⁻⁸
	Dichloressigsäure	1·72	3·87	4 · 10⁻⁵	2·9 · 10⁻⁵	1·7 · 10⁻⁸
	Trichlorbuttersäure	1·67	3·48		3·1 · 10⁻⁵	2·1 · 10⁻⁸
m-Chloranilin	Dichloressigsäure	1·52	2·87	6 · 10⁻⁵	5·9 · 10⁻⁵	4·9 · 10⁻⁸
	Trichlorbuttersäure	1·45	2·58		6·3 · 10⁻⁵	8·8 · 10⁻⁸
p-Chloranilin	Dichloressigsäure	1·55	2·66	2·26 · 10⁻⁵	2·0 · 10⁻⁵	2·0 · 10⁻⁵
m-Bromanilin	Dichloressigsäure	1·53	2·85	7 · 10⁻⁵	6·7 · 10⁻⁵	6·9 · 10⁻⁵
	Trichlorbuttersäure	1·48	—		5·7 · 10⁻⁵	—
p-Bromanilin	Salicylsäure	1·47	2·52	2·9 · 10⁻⁵	3·0 · 10⁻⁵	2·8 · 10⁻⁵
	Dichloressigsäure	1·50	2·71		2·8 · 10⁻⁵	2·4 · 10⁻⁵
α-Naphthylamin	Dichloressigsäure	1·42	2·32	7·8 · 10⁻⁶	8·9 · 10⁻⁶	9·9 · 10⁻⁶
β-Naphthylamin	Salicylsäure	1·45	2·34	4·6 · 10⁻⁶	5 · 10⁻⁶	5·6 · 10⁻⁶
	Dichloressigsäure	1·33	2·36		5·6 · 10⁻⁶	5·2 · 10⁻⁶
Pyridin	Salicylsäure	1·52	2·87	1·4 · 10⁻⁵	1·4 · 10⁻⁵	1·2 · 10⁻⁵
	2, 4-Dinitrobenzoesäure	1·47	2·70		1·2 · 10⁻⁵	1·0 · 10⁻⁵
α-Pikolin	*m*-Nitrobenzoesäure	1·45	2·61	2·9 · 10⁻⁶	3·1 · 10⁻⁶	2·8 · 10⁻⁶
β-Pikolin	Salicylsäure	1·50	—	1·3 · 10⁻⁶	1·3 · 10⁻⁶	—
	Dichloressigsäure	1·51	—		1·4 · 10⁻⁶	—
s-Kollidin	Salicylsäure	1·49	2·67	9·1 · 10⁻⁸	8·8 · 10⁻⁸	7·9 · 10⁻⁸
	m-Nitrobenzoesäure	1·45	2·43		9·9 · 10⁻⁸	10·3 · 10⁻⁸
Aldehydkollidin	Salicylsäure	1·48	—	1·14 · 10⁻⁶	1·2 · 10⁻⁶	—
	Dichloressigsäure	1·50	—		1·1 · 10⁻⁶	—
Chinolin	Dichloressigsäure	1·57	—	2·6 · 10⁻⁵	2·5 · 10⁻⁵	—
Chinaldin	Salicylsäure	1·52	—	3·4 · 10⁻⁶	3·5 · 10⁻⁶	—
	Dichloressigsäure	1·51	—		3·1 · 10⁻⁶	—
Imidazol	Benzoesäure	1·27	2·13	2 · 10⁻⁸	2·9 · 10⁻⁸	3·1 · 10⁻⁸
	Salicylsäure	1·39	—		2·1 · 10⁻⁸	—

zu niedrig aus, d. h. die Alkoholyse der Salze wird weniger herabgesetzt als nach der oben entwickelten Theorie der Fall sein sollte. Diese Basen sind Anilin, *p*-Toluidin, die beiden Naphthylamine und Imidazol. Bei den übrigen, den halogen-substituierten Anilinen, den Pyridinbasen und Chinolinbasen sind $\frac{K_0}{K_1}$ und soweit untersucht, $\frac{K_0}{K_3}$ entweder gleich dem theoretischen Wert oder etwas grösser. Mono- und Dimethylanilin zeigen einen besonders hohen Wert für $\frac{K_0}{K_3}$, hier wirkt der Wasserzusatz ganz besonders erhöhend auf die Stärke der Basen. Dieses ungleichartige Verhalten der Basen zeigt deutlich, dass die früher entwickelte Theorie des Wassereinflusses auf die alkoholytische Konstante nicht ausreicht. Der Wasserzusatz ist nicht nur von Einfluss auf die Säure, sondern muss auf das Basenion einen Einfluss ausüben, indem dessen Dissoziationskonstante K_B verändert wird. Vergleicht man in der Zusammenstellung 2 die $\frac{K_0}{K_3}$-Werte mit der vorletzten Kolonne in Zusammenstellung 1, die das Verhältnis der Basenion-Dissoziationskonstanten $\frac{H_2O}{C_2H_6O}$ enthält, so sieht man (ohne dass vollständiger Parallelismus vorhanden ist), dass bei fast allen Basen, bei denen $\frac{K_0}{K_3}$ klein ist, $\frac{H_2O}{C_2H_6O}$ gross ist und umgekehrt. Wo $\frac{H_2O}{C_2H_6O}$ gross ist, bewirkt Wasserzusatz eine stärkere Dissoziation des Basenions, also eine Abschwächung des basischen Charakters, wo dieser Quotient klein ist, wird die Dissoziation weniger vergrössert, ja in Fällen, wie bei Dimethylanilin oder den Pyridinbasen, ist die Base in Wasser stärker (das Ion ist weniger dissoziiert) als in Alkohol, Wasserzusatz muss also die Dissoziation des Basenions zurückdrängen.

Inwieweit die Wasserzusätze bei Anwendung verschiedener Säuren auf den Quotienten $\frac{K_0}{K_3}$ wirken, lässt sich aus den mitgeteilten Versuchen nicht ableiten. Der Theorie nach sollte genannter Quotient unabhängig von der Natur der angewandten Säure sein. Die in der Zusammenstellung 2 enthaltenen Quotienten zeigen für ein und dieselbe Base bei Anwendung verschiedener Säuren kleine Unterschiede, doch dürften sie vielleicht der Ungenauigkeit der Methode, besonders der Unsicherheit, die den λ_∞ und den Affinitätsgrössen von besonders schwachen Säuren, wie z. B. Benzoesäure, anhaftet, zuzuschreiben sein.

Der Einfluss von Wasserzusätzen auf die Alkoholyse in Methylalkohol wird in Zusammenstellung 3 ersichtlich, in die auch die früher veröffentlichten Versuche mit Anilin aufgenommen sind. Wie schon in der früheren Arbeit[1]) bemerkt wurde, wird die Leitfähigkeit der Anilinsalze in Methylalkohol durch Wasserzusätze nur wenig vergrössert. Nach der Theorie sollte, wenn man eine gleichartige Wirkung der Wasserzusätze auf die Leitfähigkeit aller schwachen Säuren annimmt, was allerdings bei Lösungen in Methylalkohol weniger zuzutreffen scheint als bei den äthylalkoholischen, dieses Verhältnis zwischen K_0 und K_n durch die Gleichung gegeben sein

$$K_n = \frac{K_0}{\sqrt{1 + 0{\cdot}9n + 0{\cdot}15n^2}}.$$

Daraus ergibt sich $\frac{K_0}{K_1} = 1{\cdot}43$, $\frac{K_0}{K_3} = 2{\cdot}25$. Wie aus Zusammenstellung 3 zu ersehen, bleiben die gefundenen Werte weit hinter den berechneten zurück, d. h. die Alkoholyse wird nicht soweit zurückgedrängt, als es nach der Veränderung in den Dissoziationsverhältnissen der Säure der Fall sein sollte. Das Wasser muss demnach einen Einfluss auf die Dissoziationskonstante des Basenions ausüben, der in der entgegengesetzten Richtung wirkt. Dies wird wieder verständlich, wenn man in der Zusammenstellung 1 das Verhältnis $\frac{H_2O}{CH_4O}$ betrachtet. In Wasser ist das Basenion in weit höherem Grad zerfallen, als in Methylalkohol, der überhaupt von den drei untersuchten Lösungsmitteln die kleinste Salzspaltung bewirkt, und Wasserzusatz zu Methylalkohol muss daher die Spaltung des Basenions befördern. Von allen Basen, die in der Zusammenstellung 3 enthalten sind, zeigt Dimethylanilin den $\frac{K_0}{K_3}$-Wert, der dem theoretischen am nächsten kommt, nämlich 2·01 gegen 2·25 ber. Wie aus Zusammenstellung 1 hervorgeht, hat Dimethylanilin auch den kleinsten $\frac{H_2O}{CH_4O}$-Wert[2]), nämlich 1·1, d. h. die Dissoziationskonstante des Basenions ist in wässeriger und in methylalkoholischer Lösung ungefähr dieselbe, Wasserzusatz zu Methylalkohol wird an dem Gleichgewicht

$$C_6H_5N(CH_3)_2H^{\cdot} \rightleftarrows C_6H_5N(CH_3)_2 + H^{\cdot}$$

nicht viel ändern. Auch bei den Pyridinbasen, soweit sie untersucht sind, ist $\frac{K_0}{K_3}$ grösser, als z. B. bei Anilin und auch bei diesen Basen

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **112**, 423 (1924).

[2]) Unter Annahme von $K = 6{\cdot}7 \cdot 10^{-6}$.

Zusammenstellung 3.
Der Einfluss von Wasserzusätzen auf K und K_B in Methylalkohollösungen.

Base	Säure	$\frac{K_0}{K_1}$	$\frac{K_0}{K_3}$	K_{B_0}	K_{B_1}	K_{B_3}
Anilin	Salicylsäure	1·17	1·60	$1 \cdot 10^{-6}$	$1{\cdot}6 \cdot 10^{-6}$	$2{\cdot}1 \cdot 10^{-6}$
	3, 5-Dinitrobenzoesäure	1·16	1·56		$1{\cdot}5 \cdot 10^{-6}$	$2{\cdot}0 \cdot 10^{-6}$
	Dichloressigsäure	1·19	1·60		$1{\cdot}7 \cdot 10^{-6}$	$2{\cdot}4 \cdot 10^{-6}$
	2, 4-Dinitrobenzoesäure	1·11	1·46		$1{\cdot}5 \cdot 10^{-6}$	$2{\cdot}1 \cdot 10^{-6}$
Methylanilin	Salicylsäure	1·21	1·81	$3{\cdot}55 \cdot 10^{-6}$	$4{\cdot}9 \cdot 10^{-6}$	$5{\cdot}3 \cdot 10^{-6}$
	Dichloressigsäure	1·27	1·82		$4{\cdot}6 \cdot 10^{-6}$	$5{\cdot}5 \cdot 10^{-6}$
Dimethylanilin	Salicylsäure	1·24	2·01	$6{\cdot}3 \cdot 10^{-6}$	$8{\cdot}1 \cdot 10^{-6}$	$7{\cdot}6 \cdot 10^{-6}$
	Dichloressigsäure	1·33	2·01		$7{\cdot}5 \cdot 10^{-6}$	$8{\cdot}1 \cdot 10^{-6}$
p-Chloranilin	Salicylsäure	1·19	1·67	$1{\cdot}19 \cdot 10^{-5}$	$1{\cdot}6 \cdot 10^{-5}$	$2{\cdot}0 \cdot 10^{-5}$
	Dichloressigsäure	1·25	1·72		$1{\cdot}6 \cdot 10^{-5}$	$2{\cdot}1 \cdot 10^{-5}$
	2, 4-Dinitrobenzoesäure	—	1·58		—	$2{\cdot}4 \cdot 10^{-5}$
p-Bromanilin	Salicylsäure	1·19	1·67	$1{\cdot}56 \cdot 10^{-5}$	$2{\cdot}2 \cdot 10^{-5}$	$2{\cdot}8 \cdot 10^{-5}$
	Dichloressigsäure	1·25	1·72		$2{\cdot}1 \cdot 10^{-5}$	$2{\cdot}7 \cdot 10^{-5}$
β-Naphthylamin	Salicylsäure	1·17	1·52	$3 \cdot 10^{-6}$	$4{\cdot}4 \cdot 10^{-6}$	$5{\cdot}1 \cdot 10^{-6}$
	Dichloressigsäure	1·23	—		$4{\cdot}6 \cdot 10^{-6}$	—
Pyridin	Salicylsäure	—	1·75	$2{\cdot}8 \cdot 10^{-6}$	—	$5{\cdot}3 \cdot 10^{-6}$
	3, 5-Dinitrobenzoesäure	1·18	1·70		$4{\cdot}0 \cdot 10^{-6}$	$4{\cdot}8 \cdot 10^{-6}$
	Dichloressigsäure	1·28	—		$3{\cdot}6 \cdot 10^{-6}$	—
α-Pikolin	Salicylsäure	1·19	1·71	$5{\cdot}7 \cdot 10^{-6}$	$9{\cdot}0 \cdot 10^{-6}$	$10{\cdot}6 \cdot 10^{-6}$
	3, 5-Dinitrobenzoesäure	1·17	1·68		$8{\cdot}1 \cdot 10^{-6}$	$9{\cdot}4 \cdot 10^{-6}$
Chinolin	Salicylsäure	1·19	1·69	$6{\cdot}9 \cdot 10^{-6}$	$10{\cdot}3 \cdot 10^{-6}$	$1{\cdot}2 \cdot 10^{-6}$
	3, 5-Dinitrobenzoesäure	1·18	—		$9{\cdot}7 \cdot 10^{-6}$	—
	Dichloressigsäure	1·25	—		$9{\cdot}4 \cdot 10^{-6}$	—

ist $\frac{H_2O}{CH_4O}$ klein gegenüber dem entsprechenden Quotienten bei Anilin. Eine scheinbare Ausnahme macht Monomethylanilin, bei dem $\frac{K_0}{K_3}$ gross ist, bei einem gleichfalls grossen $\frac{H_2O}{CH_4O}$. Es besteht ja die Möglichkeit, dass die Bestimmung von K_B in wässeriger Lösung einen zu grossen Wert ergeben hat (die Bestimmungen von K_B in wässeriger Lösung sind überall da, wo die betreffende Base in Wasser schwer löslich ist, mit Schwierigkeiten verbunden). Möglicherweise aber spielen bei der Beeinflussung der Stärke einer Base durch Wasserzusatz zum Alkohol auch andere, noch unbekannte Faktoren mit. Jedenfalls ist es auffallend, dass Dimethylanilin und Monomethylanilin in betreff der Wasserbeeinflussung sowohl in Äthyl- wie in Methylalkohol ein von den übrigen Basen abweichendes Verhalten zeigen.

Es wurde versucht, die Änderung, die K_B durch Wasserzusätze erfuhr, zu berechnen, unter Zugrundelegung der Gleichung, die früher über den Einfluss des Wassers auf die Dissoziation von in Alkoholen gelösten Säuren, entwickelt wurde. Nennt man die alkoholische Konstante des betreffenden Salzes bei dem Wasserzusatz n K_n, die Dissoziationskonstante des Basenions unter den gleichen Bedingungen K_{Bn} und ist $\varkappa_0$ die Affinitätskonstante der angewandten Säure im wasserfreien Alkohol, so muss die Beziehung bestehen

$$K_n = \sqrt{\frac{K_{Bn}}{(1 + an + bn^2)\varkappa_0}},$$

wobei für a und b jeweilig die für Äthyl- und Methylalkohol empirisch gefundenen Werte einzusetzen sind, (a für beide Alkohole 0·9, b für Äthylalkohol 0·3, für Methylalkohol 0·15). Diese berechneten Werte für K_{B_1} und K_{B_3} sind neben K_{B_0} in den Zusammenstellungen 2 und 3 in den beiden letzten Kolonnen aufgeführt. Man sieht, wenn man die Versuche in Äthylalkohol (Zusammenstellung 2) betrachtet, zunächst, dass in den meisten Fällen die K_{B_1}- und K_{B_2}-Werte für ein und dieselbe Base bei Anwendung verschiedener Säuren, ziemlich gut übereinstimmen. Eine Ausnahme bildet p-Toluidin, womit bei Gelegenheit Neubestimmungen vorzunehmen sind. Überall da, wo die Dissoziationskonstante in Wasser erheblich grösser ist als in Äthylalkohol, wie z. B. in Anilin oder den Naphthylaminen, steigen die K_B-Werte mit steigendem n erheblich. Bei den substituierten Anilinen ist das Verhältnis $\frac{H_2O}{C_2H_6O}$ kleiner, K_B ist ziemlich unabhängig vom Wasserzusatz. Dasselbe ist der Fall auch bei den verschiedenen Pyridin- und Chinolinbasen, bei denen $\frac{H_2O}{C_2H_6O}$ um eins herum liegt. Dimethylanilin, das, die Zahl von Bredig vorausgesetzt, das kleinste $\frac{H_2O}{C_2H_6O}$ hat (etwa 0·17), zeigt einen starken Abfall von K_B mit steigendem n. Aber allerdings zeigt auch Monomethylanilin einen, wenn auch nicht so grossen Abfall von K_B mit steigendem Wasserzusatz, obgleich sein $\frac{H_2O}{C_2H_6O}$ recht gross ist. Andererseits zeigt Imidazol eine starke Zunahme von K_B mit steigendem Wassergehalt, obgleich $\frac{H_2O}{C_2H_6O}$ verhältnismässig klein ist.

In Zusammenstellung 3 sieht man, dass in Methylalkohol bei allen Basen K_B mit steigendem n zunimmt, aber die Zunahme ist sehr verschieden. Am stärksten ist sie bei Anilin, dem sich p-Chlor- und p-Bromanilin an-

schliessen, indem $n = 3$ ungefähr eine Verdoppelung von K_B bewirkt. Bei den meisten übrigens ist das Verhältnis $\frac{K_{B_3}}{K_{B_0}}$ ungefähr 1·7, bei Monomethylanilin geht dieses auf 1·5, bei Dimethylanilin auf 1·2 herunter. Dimethylanilin hat auch das kleinste $\frac{H_2O}{CH_4O}$. Aber für Monomethylanilin ist dieses gross (16), während die Pyridinbasen mit kleinem $\frac{H_2O}{CH_4O}$ doch eine ziemlich grosse Zunahme von K_{Bn} zeigen.

Man kommt so zu dem Resultat, dass die Änderung der Alkoholyse mit steigender Wasserkonzentration des Alkohols, sowohl von der Änderung der Dissoziationsverhältnisse der Säure, wie auch von der der Dissoziationsverhältnisse des Basenions abhängt. Die erstere wirkt immer der Alkoholyse entgegen, und zwar bei verschiedenen Säuren fast immer in gleicher Stärke. Die Änderung der Dissoziationsverhältnisse des Basenions ist dagegen von der Individualität der Base abhängig. Sie kann in verschiedener Stärke und in verschiedener Richtung vor sich gehen. Einer der bestimmenden Faktoren scheint das Verhältnis der Dissoziationskonstanten der Basenionen in Wasser und in dem betreffenden Alkohol zu sein.

Zusammenfassung.

1. Die Alkoholyse in Äthyl- und Methylalkohol wurde für eine Reihe von Salzen, bestehend aus schwachen Basen und schwachen Säuren, gemessen.

2. Aus den alkoholytischen Konstanten dieser Salze wurde die Dissoziationskonstante der Basenionen $\frac{B \cdot H^{\cdot}}{B^{\cdot}}$ in den beiden Alkoholen berechnet.

3. Die Basenionen sind in Methylalkohol in allen Fällen weniger dissoziiert als in Äthylalkohol und in Wasser. In Äthylalkohol ist die Dissoziationskonstante der Basenionen in einigen Fällen kleiner, in anderen grösser als in Wasser.

4. Zusatz von Wasser zu den Alkoholen drängt die Alkoholyse zurück. Die Dissoziationskonstanten der Basenionen in alkoholischen Lösungen können durch Wasserzusätze in verschiedener Weise beeinflusst werden.

Der Leitung von „Statens videnskabelige Forskningsfond“, durch dessen Bewilligung die Materialkosten dieser Arbeit gedeckt wurden, sagen wir unseren besten Dank.

Oslo, Chem. Universitätslaboratorium. Januar 1926.

Über Wasserstoffsuperoxydbildung aus Knallgas durch optisch angeregte Quecksilberatome.

Von

K. F. Bonhoeffer und S. Loeb.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für physik. Chemie und Elektrochemie Berlin-Dahlem.)

(Eingegangen am 13. 3. 26.)

Im Zusammenhang mit der Tatsache, dass freie Wasserstoffatome, die in der elektrischen Entladung gebildet werden, mit Sauerstoff vorwiegend zu Wasserstoffsuperoxyd und nicht zu Wasser reagieren[1]) haben wir die Frage verfolgt, ob die Atome, die nach Cario und Franck mit angeregtem Quecksilber gebildet werden, ebenfalls als Zwischenprodukt Wasserstoffsuperoxyd bilden und ob dies experimentell nachgewiesen werden kann. Das Ergebnis war, wie bereits früher erwähnt, positiv. Inzwischen berichten in einer Mitteilung an die Nature Taylor Marshall und Bates[2]) über Versuche, die sie von anderen Erfahrungen ausgehend ebenfalls über diese Frage angestellt haben. Soweit sich aus dieser Mitteilung erkennen lässt, stimmen unsere Ergebnisse mit den ihren in allen für uns wesentlichen Punkten überein.

Die Versuchsanordnung, deren wir uns bedienten ist einfach und zum Teil durch die Erfahrungen von Coehn und Grote[3]) vorgeschrieben. Da Wasserstoffsuperoxyd nach diesen Autoren im Licht der Quecksilberlampe schnell zersetzt wird, ist rasches Fortführen des Reaktionsproduktes aus dem Reaktionsraum notwendig. Bei niederen Drucken (unter 25 mm) geschieht das durch die rasche Diffusion. Bei höheren Drucken muss im strömenden Gase gearbeitet werden. Das erhaltene Reaktionsprodukt wurde mit flüssiger Luft ausgefroren, der Nachweis des Superoxyds geschah mit Titanschwefelsäure, die Titration mit $^1/_{100}$ norm. Permanganat. Die Lichtquelle bestand aus einer Heräusquecksilberlampe (3·5 Amp. 30 Volt), an die ein Magnet und eine Einrichtung zur Kühlung mit Pressluft montiert war.

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie **31**, 521 (1925); Zeitschr. f. physik. Chemie **119**, 385 (1926).
[2]) Nature 267 (1926). Vol. 117, 267
[3]) Nernstfestschrift, S. 136 (1912).

Für die Versuche mit strömendem Gase wurde das zur Reaktion bestimmte stöchiometrische Gemisch elektrolytisch entwickelt und mit der Wasserstrahlpumpe unter Drosselung eines Hahnes abgesaugt. Das Gas strömte feucht, oder über Chlorkalzium getrocknet bei einem Druck von etwa 1 bis 4 cm zunächst über eine Quecksilberoberfläche, wo es sich mit Quecksilberdampf belud. — Nach einer Strecke, über die hin eine merkliche Rückdiffusion des gebildeten Superoxyds gegen die Quecksilberoberfläche nicht mehr zu erwarten war, trat es in die Reaktionszelle, ein Glasgefäss mit aufgekitteter Quarzscheibe, ein.

Die Quarzlampe stand in einer Entfernung von etwa 5 bis 10 cm. Es zeigte sich, dass alles kurzwellige Licht, das infolge der Absorption des Sauerstoffs störend hätte wirken können, auf dieser Luftstrecke absorbiert wird. Ein bei den ersten Versuchen vorgeschalteter Bromdampffilter erwies sich aus diesem Grunde als überflüssig.

Beim Ausfrieren des Reaktionsproduktes kondensiert sich auch der Quecksilberdampf. Da Wasserstoffsuperoxyd empfindlich gegen Metalloberflächen ist, muss dies zu einer Zersetzung des Superoxyds führen und das ist vielleicht der Anlass zu Unregelmässigkeiten in der Ausbeute. Das qualitative Verhalten lässt sich aber trotzdem mit dieser Anordnung gut verfolgen.

In aufeinanderfolgenden Versuchen wurde das Gemisch nun, das eine Mal mit der ungekühlten Lampe, in der die Linie 2537 selbstumgekehrt war oder mit der gekühlten mit Magnetfeld brennenden Lampe belichtet. In keinem Falle (etwa 50 Versuche) bildete sich Wasserstoffsuperoxyd in nachweisbarer Menge, wenn die Lampe ungekühlt brannte. Auch ein Versuch mit gekühlter Lampe, aber ohne Quecksilber verlief negativ. Dagegen bildete sich mit gekühlter Lampe und einer Gasströmungsgeschwindigkeit von etwa 2 cm^3 pro Sekunde stets Superoxyd und zwar in der Stunde eine Menge entsprechend 1 bis 5 cm^3 $^1/_{100}$ norm. Permanganatlösung. Versuche, die bei ruhendem Gase ausgeführt wurden, lieferten weniger reproduzierbare Werte, die niedriger waren und oft an der Grenze der Nachweisbarkeit lagen: Der Druckrückgang wurde gleichzeitig mit einem Mac Leod oder einem gewöhnlichen Manometer verfolgt. Es ergab sich, dass bei ruhendem Gase und Drucken über 2 cm die Vereinigung wegen der verhältnismässigen langsamen Diffusion des H_2O_2 aus der Lichtzone praktisch quantitativ zu Wasser erfolgt.

Um eine Abschätzung zu erhalten, wie hoch die Konzentration an Wasserstoffsuperoxyd ist, die man maximal bei strömendem Gase erhält, schlugen wir folgenden Weg ein. Die Reaktionsgeschwindigkeit bei

ruhendem Gase wurde dadurch verfolgt, dass aus dem Druckrückgang die gebildete Wassermenge ermittelt wurde. Dann wurde unter denselben Bedingungen bei strömendem Gase die gebildete Menge Wasserstoffsuperoxyd titriert und die beiden Werte miteinander verglichen. Trotz der in quantitativer Hinsicht schlechten Reproduzierbarkeit der statischen Versuche, die wir wie Marshall und Taylor auf Undefiniertheit des *Hg*-Partialdruckes zurückführen, und für die die folgende Tabelle als Beispiel dienen möge, ergab sich sofort, dass die beiden Zahlen von gleicher Grössenordnung sind.

Belichtungsdauer in Std.	Anfangsdruck in mm	Prozentgehalt		Druckabfall in mm
		O_2	H_2	
2	18·0	50	50	2·6
2	18·2	50	50	1·2
2	18·0	50	50	3·6
2	18·2	50	50	5·2

So erhielten wir z. B. in einer Versuchsreihe bei strömendem Gase im Mittel Superoxydausbeuten, die einer Menge von 2 cm^3 Permanganatlösung pro Stunde entsprachen. Vergleicht man dies mit der Menge O_2, die bei ruhendem Gase unter gleichen Bedingungen verbraucht wurde (der Druckrückgang betrug pro Stunde 2 mm bei einem Apparatvolumen von 350 cm^3), so ergibt, dass von 0·31 cm^3 O_2 0·2 cm^3 zu Wasserstoffsuperoxyd und der Rest zu Wasser verwandelt wurde.

Man wird also annehmen dürfen, dass die gesamte Menge primär zu Wasserstoffsuperoxyd reagiert und dass Wasser erst ein sekundäres Reaktionsprodukt ist, ganz ebenso wie in dem Falle, wo Wasserstoffatome, die mit Hilfe der Glimmentladung hergestellt werden, mit Sauerstoff reagieren.

Bücherschau.

Kolloidforschung in Einzeldarstellungen, herausgegeben von R. Zsigmondy. Bd. 1. Das kolloide Gold von R. Zsigmondy und P. A. Thiessen. Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig 1925.

Mit diesem Bande wird eine Reihe in sich abgeschlossener Monographien eröffnet, welche die wichtigsten Methoden, Theorien und experimentellen Ergebnisse der Kolloidchemie darstellen sollen. Die Verfasser geben ein vorbildlich klares und exaktes Bild unserer heutigen Kenntnisse über das kolloide Gold, zu dessen Erforschung sie selbst bekanntlich einen erheblichen Beitrag geliefert haben. Nach einer historischen Einleitung werden ausführlich die Darstellungsmethoden von Goldsolen unter Hinblick auf die allgemeinen Bedingungen der Solbildung wie Keimbildung, Wachstums- und Reduktionsgeschwindigkeit beschrieben. Es folgt eine Betrachtung der Grösse, Struktur und Gestalt der Goldteilchen sowie der Brownschen Bewegung, Diffusion, Sedimentation, der Farbe und des elektrischen Verhaltens der Sole, wobei besonders die Theorien der Färbung und der Koagulationsgeschwindigkeit ohne längere mathematische Deduktionen sehr allgemeinverständlich und doch physikalisch scharf dargelegt werden. Es werden dann von vielen organischen Substanzen die Gold- und Umschlagszahlen angegeben und deren analytischer Charakter, zumal bei Eiweissfraktionen, gezeigt. Ein Schlusskapitel beschäftigt sich mit geschütztem, kolloidem Gold, als welches, wie die Verfasser darlegen, auch das von v. Weimarn dargestellte Formolgold anzusehen ist. *H. Cohn.*

Kolloidforschung in Einzeldarstellungen, herausgegeben von R. Zsigmondy. Bd. 2. Das kolloide Gold in Biologie und Medizin von Ernst Joël. Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig 1925.

In diesem Bande wird eine Übersicht über die Anwendung des kolloiden Goldes für physiologische und diagnostische Zwecke gegeben. Vorausgeschickt wird eine kurze Beschreibung der Darstellungsmethoden der Goldsole sowie eine genaue Definition der Goldzahl und Goldschutzzahl, deren Bedeutung für die Untersuchung kolloider Stoffe gezeigt wird. Die einzelnen Theorien der Schutzwirkung, die für die Deutung der experimentellen Ergebnisse ausschlaggebend sind, werden näher beschrieben.

Zahlreiche Tabellen legen sodann die Bedeutung der Goldzahl [wie auch der Umschlagszahl und der Fällungszahl] für die Bestimmung der Eiweisskörper dar, sowohl in diagnostischem Sinne bei der Prüfung pathologischer Seren, als auch zu konstitutiven Untersuchungen über den Abbau des Eiweisses. Es wird dabei der Einfluss des Dispersitätsgrades und der Konzentration der Eiweissole für ihre schützende oder fällende Wirkung auf Goldsol hervorgehoben.

Eingehend beschreibt der Verfasser die flockende Wirkung des pathologischen liquor cerebrospinalis auf Goldsole und die diagnostische Bedeutung dieser ausserordentlich empfindlichen Reaktion. Auf Grund der Theorie der Schutzwirkung von Zsigmondy wird eine Erklärung der für bestimmte Krankheiten charakteristischen Flockungskurven gegeben. Gleichzeitig wird der Einfluss des *NaCl*-Gehaltes des Liquors sowie der Antagonismus des Globulins und Albumins in den verschieden schützenden pathologischen und normalen Seren untersucht.

So wertvoll dieses recht umfassende und übersichtliche Bändchen, besonders zur Einführung in dies für die Medizin sehr wichtige Spezialgebiet auch ist, mag es doch fraglich erscheinen, ob sich gerade diese Materie, bei der zwar die praktischen Anwendungen schon recht allgemeine Bedeutung haben, die Deutung der Erscheinungen jedoch in vielen Punkten noch sehr problematisch ist, bereits für eine zusammenfassende Monographie eignet. Es konnten so mehrere in allerletzter Zeit erschienene Arbeiten noch nicht berücksichtigt werden, die einerseits den ausserordentlichen Einfluss der p_H der Eiweissole, vor allem der Globuline, auf die Schutzwirkung beschrieben, andererseits zeigten, dass sich viel tiefergehende Einblicke in die spezifische Wirkung der einzelnen Eiweisskörper ergeben, wenn man an Stelle der Eiweissgemische mit möglichst sorgfältig isolierten und gereinigten Fraktionen definierter Eiweissstoffe arbeitet. *H. Cohn.*

Chemiker-Kalender 1926. Neubearbeitet von Prof. Dr. Walther Roth. Drei Bände. Julius Springer, Berlin 1926. Preis geb. M. 16.50.

Die neue Auflage ist in drei Bände statt der früheren zwei geteilt. Der erste enthält nur die wichtigsten Laboratoriumstabellen und kann deshalb bequem stets in der Tasche getragen werden. In den beiden anderen von grösserem Umfange ist das übrige sehr reichhaltige Material untergebracht; diese sind offenbar für den Schreibtisch bestimmt. Sie ersetzen für die meisten praktisch vorkommenden Fragen grosse Nachschlagewerke in genügender Weise. und der dritte Band gibt in seinen gut abgefassten theoretischen Teilen knappe, aber für erste Orientierung völlig genügende Auskunft selbst über solche Dinge der modernsten Gebiete, für die der Praktiker gewöhnlich nur Sonntags Zeit finden kann. Wenn er also etwa rasch nachsehen muss wie ein Radiumatom oder ein Quadrupol wirklich aussieht, so braucht er nur diesen Band aufzuschlagen. Ausserdem finden sich dort alle experimentaltheoretischen Erklärungen der physikochemischen Methoden. Neu und gewiss willkommen ist der Abschnitt von H. Barschall über gewerblichen Rechtsschutz, in dem man erste Hilfe in eiligen Fällen findet. Verschiedene bereits vorhandene Teile sind erweitert und verbessert worden. Hierin ist der Herausgeber so weit gegangen wie das die Rücksicht auf alte Gewohnheiten der Praxis zulässt, die nur allmählich abgeschafft werden können. Neu eingefügt und sehr nützlich ist ein alphabetisches Register.

In vieljähriger mühsamer Arbeit hat Prof. Roth im Verein mit seinen wohlgewählten Mitarbeitern den Chemikerkalender modernisiert. Alle Fachgenossen werden ihm, der jetzt von der Leitung zurücktritt, dankbar sein, nicht alle aber werden beurteilen können, welche grosse Mühe und selbstverleugnende Hingabe diese Leistung verlangt hat. Ist die Arbeit schon quantitativ sehr gross, so fordert sie, wenn etwas brauchbares geschaffen werden soll, wie es hier geschaffen worden ist, grosses Verantwortlichkeitsbewusstsein und vielseitige gründliche Sachkenntnis. Über diese verfügen in unserer Zeit des Spezialistentums nur Wenige, und von diesen ist nicht jeder bereit, sich einer solchen Aufgabe zu widmen, die ihm keinen äusserlichen Erfolg einträgt, sondern nur das Bewusstsein, der Allgemeinheit genützt zu haben. Dass gerade Prof. Roth in der schweren Zeit nach dem Kriegsende den Chemiker-Kalender übernommen hat, war ein Glück für das Buch und alle praktischen Chemiker. Hoffentlich ist ein würdiger Nachfolger für ihn gefunden. *C. D.*

Atomzertrümmerung von Hans Pettersson und Gerhard Kirsch. Verwandlung der Elemente durch Bestrahlung mit α-Teilchen. VIII + 247 Seiten mit 61 Figuren im Text und 1 Tafel. Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig 1926.

Der Chemiker mag von eigenartigen Empfindungen bewegt werden, wenn er das vorliegende Werk zur Hand nimmt; ist es doch das erste Buch, welches den Methoden und Ergebnissen gewidmet ist, deren Ziel die willkürliche Zerstörung seiner noch bis vor kurzem für unantastbar gehaltenen letzten Einheiten — der Atome der chemischen Elemente — darstellt. Vier Forscher haben bisher die Hauptarbeit auf diesem Gebiete geleistet, teils bahnbrechend und neuschaffend, teils rivalisierend in der Fortführung, Überprüfung und Sicherstellung der wechselseitigen Ergebnisse: Rutherford und Chadwick im Cavendish Laboratory der Universität zu Cambridge (seit 1919), Kirsch und Pettersson im zweiten Physikalischen Institut und im Radiuminstitut der Wiener Universität (seit 1922). So hätte es keine Berufeneren geben können als die beiden Verfasser, das erste, zugleich deutsche Werk über Atomzertrümmerung zu schreiben.

Die Rutherford-Bohrsche Atomlehre hat bekanntlich über jeden Zweifel erhoben, dass der chemische Charakter eines Elements allein durch das Ausmass der positiven Kernladung seiner Atome bestimmt ist. Den Träger dieser Ladung, den Atomkern, der aus positiven Elementarladungen im Überschuss und aus Kernelektronen aufgebaut ist, gilt es demnach irreversibel zu verändern, wenn ein Atom „zertrümmert", ein Element in ein anderes „verwandelt" werden soll. Die älteren rein chemischen Transmutationsversuche waren vergeblich, weil es mit chemischen Hilfsmitteln bloss möglich erscheint, den elementaren Kern des Wasserstoffatoms freizulegen. Bei den schwereren Elementen mit zusammengesetzten Atomkernen hingegen gelingt es auf chemischem Wege höchstens, die Valenzelektronen der Atome „abzuräumen" — der Atomkern bleibt weiterer Einwirkung stets noch durch eine oder mehrere ihn umgebende Elektronenschalen entzogen. Danach ist klar, dass es nur mittels rein physikalischer Methoden denkbar ist, an die Atomkerne selbst heranzukommen. Rutherford fand hierzu die α-Strahlen der radioaktiven Elemente geeignet, weil die Kleinheit ihrer räumlichen Abmessungen, verbunden mit ihrem Energiereichtum, nicht bloss eine vollständige Durchdringung der atomaren Elektronenhüllen ermöglicht, sondern bei zentralen Kernstössen auch zu einer machtvollen direkten Einwirkung auf die getroffenen Atomkerne ausreicht. Sind die Bedingungen für einen zentralen Kernstoss erfüllt, was freilich nur bei einer verschwindend kleinen Anzahl aller vorkommenden Atomtreffer der Fall ist, so senden die gestossenen Atomkerne rasch bewegte Wasserstoffatomkerne oder „H-Strahlen" von manchmal sehr erheblicher Reichweite aus, welche auf Zinksulfidschirmen beobachtbare Lichtblitze hervorbringen und so die stattgehabte „Atomzertrümmerung" anzeigen. Im wesentlichen ist es diese Methode allein, welche einen einwandfreien Nachweis von Atomverwandlungen zu führen gestattet und sie ist es auch, auf welche die vorliegend zusammengefassten Untersuchungen gegründet sind.

Der Inhalt des vortrefflichen Buches wird am besten durch die Aufeinanderfolge der Kapitelüberschriften gekennzeichnet: I. Zur Vorgeschichte der Atomzertrümmerung, II. Die Strahlungen, III. Atomzertrümmerung, IV. Neuere Untersuchungen über Kernstösse, V. Die Eigenschaften der H-Strahlen, VI. Die Beeinflussbarkeit der radioaktiven Vorgänge, VII. Theoretische Betrachtungen, VIII. Methodik. Die Darstellung bezweckt vor allem eine Einführung in den Gegenstand, welche das Studium der Originalarbeiten entbehrlich machen soll, deren Zusammenstellung in einem sehr vollständigen Literaturverzeichnis am Schluss des Buches gegeben ist. Mit der eingehenden Schilderung der experimentellen Methodik in den Kapiteln III, IV, V und VIII, zu welcher die Verfasser

selbst die geistvollsten Beiträge geliefert haben, ist aber auch beabsichtigt, andere Fachgenossen zur Arbeit auf diesem Forschungsgebiete anzuregen. In der Tat bietet das Problem einer experimentellen Erforschung der Kernstruktur der Atome noch eine unabsehbare Reihe von Aufgaben, vor allem was die quantitative Verfolgung der Erscheinungen anbetrifft, der hier die nächsten prinzipiellen Erkenntnisse vorbehalten sein dürften. Der gegenwärtige Stand der Forschung gipfelt in der über die Cambridger Resultate weit hinausgehenden experimentellen Feststellung der Verfasser, dass die Atomkerne aller leichten (*Li* bis *A*) und zahlreicher schwererer Elemente (*Ti*, *Cr*, *Fe*, *Cu*, *Se*, *Br*, *Zr*, *Sn*, *Te*, *J*) unter *H*-Strahlabgabe zertrümmerbar sind, so dass die Zertrümmerbarkeit eine allgemeine Eigenschaft der chemischen Elemente darzustellen scheint. Ein weiteres bemerkenswertes Ergebnis von ziemlicher Tragweite liegt in der ebenfalls von den Verfassern gewonnenen Erkenntnis, dass zur Zertrümmerung vielfach überraschend geringe α-Strahlenergien hinreichen. Über diese qualitativen Feststellungen hinaus fehlen aber quantitative Messungen bisher vollständig, so dass eine gesicherte theoretische Verwertung der Ergebnisse noch auf mancherlei Schwierigkeiten stösst. Unter diesen Umständen ist es verständlich, dass die theoretischen Betrachtungen der Verfasser sich im wesentlichen auf Ansätze beschränken, welche in den meisten Fällen auch mit der gebotenen Zurückhaltung behandelt worden sind.

Es ist im allgemeinen zweifellos in der Natur der Sache begründet, dass mit einem neuen, vorerst verhältnismässig eng begrenzten Forschungsgebiet, welches überdies nur von einer geringen Anzahl von Fachgenossen bearbeitet wird, zugleich auch eine Darstellungsweise entsteht, die für das Gebiet besonders zugeschnitten ist und dadurch mancherlei Bequemlichkeiten bietet. Die ausgezeichnete Klarheit und Verständlichkeit der vorliegenden, auch ohne besondere Vorkenntnisse leicht lesbaren Darstellung beweist, dass der eben angedeutete Vorzug auch den dem Inhalte fernerstehenden Lesern des Buches nicht entgehen wird. Der Nachteil, welchen sie demgegenüber mit sich bringt, besteht darin, dass sie den Gegenstand als zu selbständig, als weitgehend beziehungslos zu den Nachbargebieten der chemischen und physikalischen Atomlehre erscheinen lässt, — ein Nachteil, welchen das Buch übrigens mit den meisten neueren Darstellungen der radioaktiven Erscheinungen gemeinsam hat, der aber bei einer gewiss bald erforderlichen Neuauflage Berücksichtigung verdienen würde. In der Tat sind es ja dieselben Erhaltungssätze von Energie und Impuls, dieselben Quantengesetze wie bei der Wechselwirkung, bei den Zusammenstössen von Atomen, Molekülen, freien Elektronen untereinander, welche bei den Kernstössen in Erscheinung treten. Es bedarf keiner besonderen „Explosionshypothese“ zur Beschreibung der Atomzertrümmerung, — der Atomkern ist ja ein ebenso quantenhaftes Gebilde wie die Elektronenhülle der Atome, so dass es anregend und aufklärend sein wird, auszusprechen, wo er unter ähnlichen Bedingungen experimentell ein ähnliches Verhalten zeigt wie die Elektronenhülle, aber auch festzuhalten und herauszuarbeiten, wo prinzipielle Unterschiede zu Tage treten. Wie viele „klassische“ sowie „halbklassische“ Bilder und Vorstellungen mussten überwunden werden, bevor die einfachen, wenn auch unanschaulichen Grundgesetze der heutigen Atomlehre als nützlicher Ausdruck von Erfahrungstatsachen erkannt worden sind. Der gleiche Kampf mit selbstgeschaffenen Schwierigkeiten, das Wesentliche vom Unwesentlichen zu sondern, hat seit einiger Zeit auf dem Gebiete der Atomkernphysik begonnen; für Leser und Forscher möchten wir wünschen, dass das vorliegende Werk künftighin auch zur Abkürzung dieses Klärungsprozesses beitragen möge, dessen Ausgang ohnehin nicht zweifelhaft sein kann.

A. Smekal.

Lebenslinien, eine Selbstbiographie, von Wilhelm Ostwald. Erster Teil. Riga—Dorpat—Riga 1853—1887. Klasing & Co., Berlin 1926.

Sprachgewalt und Überredungsgabe haben in der reinen Wissenschaft ihre zwei Seiten, und gar bei einem Romantiker. Aber wenn Ostwald über Ostwald schreibt, dann hat er natürlich immer recht. Man kann sich ihm als Führer durch die „Lebenslinien" ohne Vorbehalt anvertrauen. Tut man dies, so ist man nach wenigen Blättern dem Banne seiner Erzählermeisterschaft verfallen. Man kommt nicht los, bis auf der letzten Seite (268) die Frage des Sächsischen Kultusministers Gerber, ob Ostwald die Berufung nach Leipzig annehme, von dem 33jährigen Rigaer Ordinarius mit dem Satze beantwortet wird: „Es ist, als ob Sie einen Unteroffizier fragen, ob er General werden will. Ja."

Erst bei Rückblick auf den gehabten Kunstgenuss findet man Zeit, die erstaunliche Fülle der erfahrenen Tatsächlichkeiten und der kennen gelernten Personen zu überdenken, und andererseits den Sinn vollkommen zu würdigen, dass das Buch der deutschen Jugend gewidmet ist.

Um aufs Geratewohl herauszugreifen: Ostwald gibt lehrreiche Schilderungen des gesellschaftlichen und Familienlebens, der wirtschaftlichen und Schulverhältnisse seiner Vaterstadt Riga in damaliger Zeit. Er berichtet von der Stellung seiner Heimat in staatlicher Hinsicht zum Deutschtum und zur russischen Sprache. Schwindelte man sich zu seiner Realgymnasiumszeit noch durch die Reifeprüfung im Russischen mittels verschleierter Bestechung eines Geistlichen durch — beim Verkehr mit russischen Beamten konnte durch ein angemessenes Trinkgeld alles möglich gemacht werden — so wirkte die nachher erfolgte Gründung des Deutschen Reiches derartig aufreizend auf die Moskauer Panslavisten, dass die Verhältnisse in den Ostseeprovinzen zunehmend unerfreulicher wurden. „Während die Ausländer zum Gehorsam bezüglich der beginnenden Russifizierung bereit waren, da sie vor allem ihre Stellung nicht gefährden wollten, vertraten die Balten den Standpunkt des Widerstands gegen diese Massnahmen mit allen Mitteln, auch auf die Gefahr der Entlassung hin." — Wir lernen das studentische Korporationsleben zu Dorpat kennen, mit seinen poetischen Reizen, den nach Vorbild der Jenaer Burschenschaft entstandenen Verfassungen, den öffentlichen Verhandlungen des „Burschengerichts", der strengen Rangordnung, den „Burgen", wo es „Fuchstee" gab. Wir nehmen Teil an der fünfzigjährigen Jubelfeier der Fraternitas Rigensis. Wir erfahren, „dass der Dorpater Korporationsstudent bereits im ersten Semester die Grundlage der Schuldenlast zu beschaffen pflegte, mit deren Abtragung er hernach oft lange Zeit zu tun hatte". — Schöne, wirkungsvolle Denkmäler des Dankes hat Ostwald den Chemikern Karl Schmidt und Johann Lemberg, die seine Lehrer in Dorpat waren, als Forschern und als Menschen gesetzt. Beachtlich für die Wissenschaftsgeschichte ist auch alles, was er über den Physiker, Musiker und Musiktheoretiker Arthur v. Oettingen mitteilt. — Sehr unterhaltsam sind die Bilder, die Ostwald teilweise mit wenigen Strichen, meist verblüffend anschaulich, von den Gelehrten entwirft, die er auf seinen vier Europafahrten besucht hat, ehe er ganz der Unsere wurde. Den Ausdruck Europafahrt gebrauchte Karl Schmidt, wenn jemand von Livland nach Deutschland reiste. Als Probe mögen Sätze Ostwalds von der ersten Reise dienen: „Am nächsten Tage hörte ich bei A. W. v. Hofmann eine seiner berühmten Vorlesungen. Sie war zweistündig, und zwar füllte er die 90 Minuten, die nach Abzug der beiden akademischen Viertel von 2 Stunden übrig blieben, durch einen ununterbrochenen Vortrag aus: jedenfalls ein starker Anspruch an sich selbst und an seine Zuhörer. Das ganze war dramatisch, ja theatralisch zugespitzt, und wenn die

Aufmerksamkeit der Zuhörer zu sinken drohte, wurde sie durch einen Spass, meist auf Kosten des Vorlesungsassistenten, wieder belebt. Immerhin musste ich die Leistung bewundern.“ Und als Gegenstück, über die Vorlesung bei Helmholtz: „Ziemlich spät erschien ein mittelgrosser, stämmig gebauter Herr mit kahler Stirn und ergrauendem Schnurrbart. Mit seinem seltsam gebauten Riesenschädel, den langsamen, abgemessenen Bewegungen und den abstrakten Augen wirkte er statuenhaft, fast monumental. Der Vortrag war sprachlich ein Meisterstück an Knappheit und Genauigkeit; er hätte unmittelbar gedruckt werden können. Aber man sah dem Vortragenden die ungeheure Langeweile an, die ihm das elementare Kolleg machte, und war für ihn froh, als die Glocke schlug.“ Ausser A. W. v. Hofmann und Helmholtz sah Ostwald auf dieser „Laboratoriumsreise“ die Chemiker Landolt, Kolbe — „damals nach seinem eigenen Bewusstsein die massgebende Persönlichkeit in chemischen Angelegenheiten nicht nur für Deutschland, sondern für die ganze Welt“ — Gustav Wiedemann — „wie man sich einen französischen Weltgeistlichen vorstellt“ — Volhard, Robert Otto, Karl Kraut, Classen, Kekulé, Wallach, Städel, Bunsen — „mein wissenschaftliches Ideal“ — Horstmann, Lothar Meyer, Otto Hüfner, Victor Meyer, A. v. Baeyer, sowie die Physiker Töpler, Wüllner — „der schöne Adolf“ — und Friedrich. Von der zweiten Reise wären zu nennen in Schweden die Namen Thalén, Cleve, Oskar Pettersson, Nilson, in Kristiana Waage — „ähnlicher einem Bauern als einem Professor“ — und Guldberg — „sah eher wie ein höherer Militär als wie ein Professor aus“ —, in Kopenhagen Julius Thomsen — „jeder Zentimeter ein Geheimrat“, — von der vierten Reise, der Säurenbettelfahrt: die Physiker Boltzmann, Pfaundler, Sohncke, Kundt, Braun, Kohlrausch, der Botaniker Pfeffer, die Chemiker Hantzsch, Fittig, Wislicenus. Über jeden von ihnen findet man kennzeichnende Worte. Aus dem Bericht über die dritte Reise haftet mit dem Unbehagen der Beschämung im Gedächtnis eines Reichsdeutschen der „förmliche Wettlauf, und kein lachender, nach den Kaffeetischen“, der den jungen Balten auf der Berliner Naturforscherversammlung befremdete und von ihm gedeutet wurde als „eine unwillkürliche Äusserung des Konkurrenzkampfes und -neides, der die tägliche Lebensluft jener Stadt erfüllte“, während auf der vierten Reise ein „Abend im Wurstelprater durch die harmlose Lustigkeit der Besucher ihm den gewaltigen Unterschied gegen die Berliner zugunsten der Wiener lebhaft anschaulich gemacht hatte“.

Für die grosse Mehrzahl von Lesern der Lebenslinien ist das Angeführte mehr oder minder gleichgültiges Aussengelände. Diese Leser verehren vielmehr Wilhelm Ostwald schon wegen anderer seiner Schriften und wegen seiner sonstigen Leistungen, oder verdanken ihm als Lehrer oder durch persönlichen Verkehr, Förderung in Wissenschaft und Leben, wie beides z. B. beim Berichterstatter in reichem Masse der Fall ist. Sie suchen vornehmlich das Persönliche und wollen wissen, welche Stufen der vielseitig schöpferische Forscher und Errichter geistiger Baulichkeiten durchlaufen hat. Der besondere Reiz aller Selbstlebensbeschreibungen liegt ja darin, dass der Gewordene den Werdenden beurteilt. Aber selten kommt die Eigenart beider Parteien so glücklich zu ihrem Rechte, wie es bei der Vorführung des frischfröhlichen Draufgängertums und des ungestümen Reformeifers seiner Jugend durch den heutigen Ostwald der Fall ist. Der alte Ostwald bleibt dabei trotzdem, auch den Einzelheiten des eigenen Lebens gegenüber, dem unentwegten Streben treu, alle Daseinsgebiete um jeden Preis einer wissenschaftlichen Ordnungsbehandlung zu unterwerfen, und für sie nach ganzzahlig aufgehenden Rechenbeispielen Umschau zu halten.

Es ist beachtlich, wie früh die Chemie, und zwar zunächst als Feuerwerkerei, in

das Leben des Knaben getreten ist, wie fest sie gehalten wurde, wie bald sie in den Mittelpunkt rückt. Bereits aus dem Feuerwerkereibuch Webskys zog er die Lehre, „dass alle Kunst und Wissenschaft der Menschheit im gedruckten Wort aufbewahrt ist und von einem eifrigen hingebungsvollen Leser jederzeit wieder zu tätigem Leben erweckt werden kann.“ Kindliche erste Malversuche führten ihn zur Beschäftigung mit den Farbstoffen, und diese Beschäftigung wurde Voraussetzung für die Schaffung der messenden Farbenlehre, die, ohne diese Grundlage, in der Zeit von Goethe bis Hering nicht gelingen konnte, und die Ostwald jetzt als seine höchste Leistung ansieht. Bei Ausdehnung seiner chemischen Schülerliebhabereien auf die Photographie machte er zum ersten Male unbewusst Gebrauch von dem, was er später das moralische Schwungrad genannt hat, indem er durch eine Wette, scheinbar Unmögliches zu leisten, den Ehrgeiz des Wettegewinnens als ergänzende Energie in den Dienst eines Wunsches stellte. Betrachtungen über den Lebensgang seines Lehrers Karl Schmidt wurden nachmals Ausgangspunkt von Ostwalds Arbeiten zur Biologie des Genies. Die erste Anregung zum philosophischen Denken empfing er durch Snells Infinitesimalrechnung. Hingewiesen sei noch auf den Abschnitt „Menschenbehandlung“. Er schliesst mit den Worten: „Denn ‚niemand bildet sich mehr auf sein Wissen ein, als der Unwissende, und niemand glaubt alles besser zu verstehen, als der Unverständige‘. Dies wusste Zschokke schon als Sechsundzwanziger. Ich hatte es noch nicht mit siebzig Jahren gelernt.“

Fragt man nach Höhepunkten der Lebenslinien, so ist da neben rein persönlichen Momenten der Augenblick zu nennen, in dem sich ergab, dass die Gleichheit der Stärke von Salzsäure und Salpetersäure, unabhängig von der Basis, auf die sie wirken, auch bei anderen Temperaturen als Zimmertemperatur bestehen bleibt. Ostwald lässt uns hier in fortreissendem Überschwang seine erste Entdeckerglückesfreude miterleben. Das innerlichste Glanzstück der Lebenslinien dürfte aber nach Inhalt und Darstellung das elfte Kapitel sein, „Der Arbeitsgenosse“. Um die tiefe seelische Erfassung des Lesers nicht zu stören, darf eine Anzeige des Buches hier nur mitteilen, dass es sich um das Bekanntwerden und den Freundschaftsschluss mit Svante Arrhenius handelt.

Chemiegeschichtliche Urkunden bergen Ostwalds Ausführungen über den Thermostaten, über sein fruchtbare und regelmässige Entwicklung weckendes Lehrbuch und über Bedenklichkeiten, Zwischenfälle und Geburtswehen, die der Begründung der Zeitschrift für physikalische Chemie vorausgegangen sind. *Th. Des Coudres.*

Fortschritte der Quantentheorie. Bearbeitet von A. Landé. Wissenschaftliche Forschungsberichte, Naturwissenschaftliche Reihe, herausgegeben von R. E. Liesegang. Band V. X + 91 Seiten mit 8 Abbildungen im Text. Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig 1922.

Bei einem Forschungsgebiet, das seit über 10 Jahren in so rapider und breiter Entwicklung begriffen ist, wie die Quantentheorie, ist es für den näher wie für den ferner stehenden Interessenten besonders wertvoll, in Etappen einen gedrängten Überblick zu erhalten über die Kernpunkte des Fortschritts. Hier hat sich also Landé ein besonderes Verdienst dadurch erworben, dass er die Quantentheorie uns zeigt, wie sie sich seit 1914 entwickelt hat. Für wen kommt die Darstellung in Frage? Nur für den, der Willen und Vorbedingungen mitbringt, sich in eine Darstellung zu vertiefen, die knapp und sachlich die geleistete theoretische Arbeit darstellt. Also kein plauderhaftes Büchlein, aber von grossem Nutzen zur Einführung in die neuere Literatur, insbesondere auch durch die den einzelnen Kapiteln angefügten Literaturnachweise.

Zuerst wird eine — fast zu knappe — Einführung in die allgemeinen Quantelungsmethoden gegeben, dann ihre Anwendung für die Theorie des Wasserstoffatoms, hierauf werden die Systeme mit mehreren Elektronenbahnen behandelt. Es folgen Korrespondenzprinzip, Bandenspektren, Stark- und Zeemaneffekt, Quantentheorie und chemische Konstante der Gase. Schliesslich werden im Schlussabschnitt „Bohrs Quantentheorie der Linienspektren" die wesentlichsten Gedanken von Bohrs Arbeiten, die 1918 in den Berichten der Kopenhagener Akademie, für uns schwer zugänglich, erschienen waren, wiedergegeben. Trotzdem inzwischen eine deutsche Übersetzung erschienen ist, behält die Landésche Darstellung ihren Wert im Rahmen des Ganzen.

Da seit der Niederschrift des Buches schon wieder sehr viel Material hinzugekommen ist, bleibt nur zu wünschen, dass ein nächster Bericht über die Fortschritte der Quantentheorie, sei es als Neuauflage oder gesondert, bald erscheinen möge. *L. Schiller.*

Die kinetische Katalyse von Alfred Schmid, Basel. 44 Seiten mit 9 Textabbildungen. Ferd. Enke, Stuttgart 1925. Preis geh. 3,— M.

In diesem Büchlein beschäftigt sich der Verfasser wieder mit der Diffusionsgaselektrode, die er früher einmal beschrieben hat[1]). Er berichtet über seine neuen Versuche, die in der Hauptsache aus Messungen des Wasserstoffpotentials und der Überspannungen an verschiedenen Edelmetallniederschlägen bestehen, welche den wirksamen Teil dieser neuen, vom Verfasser erfundenen Wasserstoffelektrode bilden.

An Hand dieser zum Teil sehr schönen Versuche entwickelt er nun eine Theorie der „kinetischen Katalyse". Kinetische Katalyse wird von ihm eine solche genannt, bei der der Katalysator lediglich eine Aktivierung einer der Reaktionskomponenten bewirkt. Sie wird von der chemischen Katalyse unterschieden, bei der intermediäre Verbindungen entstehen. Der Verfasser wendet dann seine Theorie auf den Fall der Wasserstoffkatalyse an, kommt dabei aber zu Schlüssen, die zum Teil im Widerspruch zur allgemeinen Thermodynamik sind.

Der im Metall gelöste Wasserstoff soll, nach Verfasser, durch Zusammenstösse in Atome dissoziiert und auf diese Weise reaktionsfähig werden. Aber er nimmt weiter an, dass die „katalytische Dissoziation" den Gesetzen des chemischen Gleichgewichts nicht gehorcht, und dass hier kein bestimmter Dissoziationsgrad existiert. Dieser ist zeitlich veränderlich. Auch einige andere Schlüsse des Verfassers sind mit üblichen Vorstellungen schwer vereinbar.

Auch die Erscheinung der Überspannung an verschiedenen Metallen bei der Abscheidung des Wasserstoffs wird mit Hilfe der eigenen Theorie vom Verfasser erklärt. Schliesslich werden noch seine Versuche über die Giftwirkung gewisser Gase auf die Katalyse des Wasserstoffs beschrieben und in Zusammenhang mit sonstigen Erscheinungen gebracht. *Georg Kistiakowsky.*

[1]) Die Diffusionsgaselektrode, Ferd. Enke, Stuttgart 1923.

Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig.